

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

**А.Л. Концевой**

**ТЕХНОЛОГІЯ ЗВ'ЯЗАНОГО АЗОТУ**  
**ТЕХНОЛОГІЯ ТА АЛГОРИТМИ РОЗРАХУНКІВ**  
**ВИРОБНИЦТВА АЗОТУ, КИСНЮ І ВОДНЮ**

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського  
як навчальний посібник для студентів,  
які навчаються за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія»,  
спеціалізацією «Хімічні технології неорганічних речовин  
та водоочищення»*

Київ  
КПІ ім. Ігоря Сікорського  
2020

Рецензент: Безносик Ю.О., кандидат технічних наук, доцент кафедри кібернетики хіміко-технологічних процесів  
Відповідальний редактор Іваненко І.М., кандидат хімічних наук, доцент

*Гриф надано Методичною радою КПП ім. Ігоря Сікорського  
(протокол № 10 від 18 червня 2020 р.)  
за поданням Вченої ради хіміко-технологічного факультету  
(протокол №2 від 24 лютого 2020 р.)*

Електронне мережне навчальне видання

*Концевой Андрій Леонідович, канд. техн. наук, доц.*

## ТЕХНОЛОГІЯ ЗВ'ЯЗАНОГО АЗОТУ: ТЕХНОЛОГІЯ ТА АЛГОРИТМИ РОЗРАХУНКІВ ВИРОБНИЦТВА АЗОТУ, КИСНЮ І ВОДНЮ

Технологія зв'язаного азоту: технологія та алгоритми розрахунків виробництва азоту, кисню і водню. [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення» / А.Л. Концевой ; КПП ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові данні (1 файл: 5,55 Мбайт). – Київ : КПП ім. Ігоря Сікорського, 2020. – 196 с.

Процеси виробництва азоту, кисню і водню застосовуються у хімічній та металургійній галузях. Це достатньо складні комплекси хімічних, масо- і теплообмінних процесів, які протікають у різних фазах. Описано технологічні схеми виробництва азоту і кисню розділенням повітря та водню з вугілля (парокиснева газифікація). Надано схеми виробництва водню і кисню з води електрохімічним розкладанням та отримання водню мембранним розділенням продувного газу синтезу аміаку. Фізико-хімічні основи виробництва азоту, кисню і водню розглянуто у відповідних розділах. Запропоновано алгоритми розрахунків окремих стадій, процесів і апаратів у відповідності з технологічними схемами. Передбачається реалізація алгоритмів в середовищі Excel. Для полегшення створення власної програми наводиться контрольний розрахунок. Посібник буде корисним студентам при вивченні дисципліни, виконанні курсової роботи з кредитного модуля «Технологія зв'язаного азоту 2» і бакалаврського проекту зі спеціальності.

© А.Л. Концевой, 2020  
© КПП ім. Ігоря Сікорського, 2020

## ЗМІСТ

|                                                                     |     |
|---------------------------------------------------------------------|-----|
| А. ВИРОБНИЦТВО АЗОТУ І КИСНЮ РОЗДІЛЕННЯМ ПОВІТРЯ.....               | 5   |
| Б. ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ВИРОБНИЦТВО ВОДНЮ.....                            | 117 |
| В. ВИРОБНИЦТВО ВОДНЮ ГАЗИФІКАЦІЄЮ ВУГІЛЛЯ.....                      | 147 |
| Г. ВИРОБНИЦТВО ВОДНЮ МЕМБРАННИМ РОЗДІЛЕННЯМ<br>ПРОДУВНОГО ГАЗУ..... | 183 |

## Передмова

Азот, кисень і водень належать до найпоширеніших елементів Сонячної системи. Вони мають надзвичайне значення для забезпечення життєдіяльності людини.

**Азот** – один з найпоширеніших елементів на Землі, причому основна його маса (близько  $3,87 \times 10^{15}$  т) знаходиться в її атмосфері, у вигляді двоатомних молекул –  $N_2$  (N – нітроген). Сухе повітря містить в середньому 78,09% за об'ємом чи 75,6% за масою вільного азоту ( $N_2$ ), не враховуючи незначних домішок у вигляді його сполук (аміаку, оксидів та ін.). Назва **азот** від грец.  $\alpha\zeta\omega\tau\omicron\varsigma$  – позбавлений життя. Загальний вміст азоту у літосфері становить  $0,7-1,5 \times 10^{15}$  т ( $1,9 \times 10^{-3}\%$  від загальної маси (17-те місце)), причому в гумусі – порядку  $6 \times 10^{10}$  т), а в мантії Землі –  $1,3 \times 10^{16}$  т. Таке співвідношення мас змушує припустити, що головним джерелом азоту служить верхня частина мантії, звідки він надходить в інші оболонки Землі з виверженнями вулканів. У земній корі нітроген утворює три основні типи мінералів, які містять йони  $CN^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ . Деякі з них: хлористий амоній  $NH_4Cl$  та різні солі нітратної кислоти (нітрати), промислове значення з яких в основному мають: натрієва селітра  $NaNO_3$ , великі поклади якої знаходились в Чилі (звідси інша її назва – чилійська селітра); та калійна селітра  $KNO_3$  найбільші поклади котрої знаходяться в Індії (звідси інша назва якої – індійська селітра). Невелика кількість сполук азоту, у вигляді незначних домішок знаходяться у кам'яному вугіллі (1-2,5%) та нафті (0,02-1,5%). Азот накопичується в ґрунтах (0,1%) і в живих організмах (0,3%). У відносно малих кількостях вільний азот перебуває в розчиненому стані у водах річок, морів і океанів. Маса розчиненого в гідросфері азоту, враховуючи, що одночасно відбуваються процеси розчинення азоту атмосфери у воді і виділення його в атмосферу, становить близько  $2 \times 10^{13}$  т, крім того, приблизно  $7 \times 10^{11}$  т азоту міститься в гідросфері у вигляді сполук. Незважаючи на свою назву, азот у вигляді сполук з іншими елементами, присутній у всіх живих організмах (1-3% на суху масу, 4-те місце після кисню, водню та вуглецю, відповідно), і є одним з найважливіших біогенних елементів. Він входить до складу амінокислот, які є структурними блоками білків (16-17%), нуклеотидів – структурних блоків нуклеїнових кислот, а також коферментів, вітамінів, гормонів, антибіотиків, гемоглобіну, хлорофілу і багатьох інших біогенних речовин. В невеликих кількостях, у двоатомному вигляді, азот постійно присутній в крові, маючи в ній невелику розчинність порядку 0,0110 мл/л при температурі 38 °С. Поза межами Землі азот виявлений в галактичних туманностях, сонячній атмосфері, на Урані, Нептуні, міжзоряному просторі та ін. Атмосфери супутників – Титану, Тритону і карликової планети Плутону теж в основному складаються з азоту. Азот – четвертий за поширеністю елемент Сонячної системи (після водню, гелію і кисню).

**Кисень** (Оксиген — «той, що породжує кислоту» (грец.). Елемент оксиген займає 3-тє місце після гідрогену і гелію за поширеністю у Всесвіті. Він — найпоширеніший на Землі — 47% маси земної кори, 85,7% маси гідросфери, 23,15% маси атмосфери, 79% і 65% маси рослин і тварин відповідно. За об'ємом оксиген займає 92% об'єму земної кори. Відомо близько 1400 мінералів, які містять оксиген, головні з них — кварц, польові шпати, слюда, глинисті мінерали, карбонати. Понад 99,9% оксигену Землі знаходиться у зв'язаному стані. Оксиген — головний чинник, який регулює розподіл елементів у планетарному масштабі. Вміст його з глибиною закономірно меншає. Кількість оксигену в магматичних породах змінюється від 49% в кислих ефузивах і гранітах до 38-42% в дунітах і кімберлітах. Вміст оксигену в метаморфічних породах відповідає глибині їхнього формування: від 44% в еклігітах до 48% в кристалічних сланцях. Максимум оксигену — в осадових породах — 49-51%. Виключну роль в геохімічних процесах відіграє вільний оксиген — молекулярний кисень, значення якого визначається його високою хімічною активністю, великою міграційною здатністю і постійним, відносно високим вмістом у біосфері, де він не тільки витрачається, але й відтворюється. У гіпергенних процесах оксиген — один з основних агентів, він окиснює сірководень і нижчі оксиди. Оксиген визначає поведінку багатьох елементів: підвищує міграційну здатність халькофілів, окиснюючи сульфідів до рухливих сульфатів, знижує рухливість феруму і мангану, осаджуючи їх у вигляді гідроксидів і зумовлюючи цим їх розділення. У водах океану вміст оксигену змінюється: влітку океан віддає оксиген в атмосферу, взимку поглинає його. Полярні регіони збагачені киснем. Важливе геохімічне значення мають сполуки оксигену, зокрема вода.

**Водень** — найпоширеніший хімічний елемент у Всесвіті. На його частку припадає близько 88,6% всіх атомів (близько 11,3% складають атоми гелію, частка всіх інших разом узятих елементів — приблизно 0,1%). А. Лавуаз'є дав назву «*hydrogene*» (від грец. ὕδωρ — вода та γεννάω — народжую) — «той, що народжує воду». Традиційна українська назва хімічного елементу «водень» також вказує на входження його до складу води. Назва «*гідроген*» рекомендовано IUPAC. Таким чином, водень — основна складова частина зірок та міжзоряного газу. В умовах зоряних температур (наприклад, температура поверхні Сонця ~6000 °C) водень існує у вигляді плазми, в міжзоряному просторі цей елемент існує у вигляді окремих молекул, атомів та іонів і може утворювати молекулярні хмари, які значно різняться між собою за розмірами, щільністю й температурою. У земній корі гідрогену міститься близько 1% за масою — це десятий за поширеністю елемент. Однак, його роль в природі визначається не масою, а числом атомів, частка яких серед інших елементів становить 17,25% (друге місце після кисню, частка атомів якого дорівнює ~52%). Тому значення водню в хімічних процесах, що відбуваються на Землі, майже таке велике, як і кисню. На відміну від кисню, існуючого на Землі і в зв'язаному, й у вільному станах, практично весь водень на Землі перебуває у вигляді сполук; лише в дуже незначній кількості водень у вигляді простої речовини міститься в атмосфері. Вільний водень міститься в горючих газах, що виділяються із надр землі. Основна маса Гідрогену перебуває в зв'язаному стані у вигляді різноманітних сполук. Найпоширенішими з них є вода, до складу якої входить 11,19% Гідрогену. Відома велика кількість сполук Гідрогену з вуглецем (вуглеводні). Гідроген входить до складу нафти, кам'яного вугілля, деяких мінералів. Водень входить до складу практично всіх органічних речовин і наявний у всіх живих клітинах. У живих клітинах за кількістю атомів на водень припадає майже 63%.

*Матеріал з Вікіпедії — вільної енциклопедії.*

# **А. ВИРОБНИЦТВО АЗОТУ І КИСНЮ РОЗДІЛЕННЯМ ПОВІТРЯ**

## **ЗМІСТ**

|                                                                             |     |
|-----------------------------------------------------------------------------|-----|
| Вступ.....                                                                  | 6   |
| 1 Фізико-хімічні основи розділення повітря.....                             | 7   |
| 1.1 Зрідження газів.....                                                    | 7   |
| 1.2 Дроселювання повітря .....                                              | 9   |
| 1.3 Детандування повітря .....                                              | 11  |
| 1.4 Мінімальна робота розділення повітря.....                               | 14  |
| 1.5 Залежність між складом рідкого повітря і пари над ним.....              | 15  |
| 1.6 Ректифікація повітря.....                                               | 20  |
| 2 Методи отримання холоду та їх зображення на T-S діаграмі.....             | 23  |
| 2.1 Поняття про ідеальний холодильний цикл.....                             | 26  |
| 2.2 Цикл із дроселюванням .....                                             | 28  |
| 2.3 Цикл високого тиску з детандером .....                                  | 31  |
| 2.4 Цикл низького тиску з турбодетандером (цикл П.Л. Капіці).....           | 33  |
| 3 Розділення повітря: схема низького тиску (режим газоподібного кисню)..... | 35  |
| 3.1 Опис технологічної схеми установки.....                                 | 35  |
| 3.2 Розрахунок матеріального балансу виробництва.....                       | 43  |
| 3.2.1 Матеріальний баланс нижньої колони.....                               | 43  |
| 3.2.2 Матеріальний баланс верхньої колони.....                              | 45  |
| 3.2.3 Матеріальний баланс установки розділення повітря.....                 | 47  |
| 3.3 Розрахунок теплового балансу виробництва.....                           | 48  |
| 3.4 Конструктивні розрахунки технологічного обладнання.....                 | 51  |
| 3.4.1 Розрахунок нижньої ректифікаційної колони.....                        | 51  |
| 3.4.2 Розрахунок верхньої ректифікаційної колони.....                       | 56  |
| 3.4.3 Розрахунок основного конденсатора.....                                | 61  |
| 4 Розділення повітря: схема високого тиску.....                             | 61  |
| 4.1 Опис технологічної схеми установки.....                                 | 61  |
| 4.2 Матеріальний баланс установки.....                                      | 64  |
| 4.2.1 Матеріальний баланс нижньої ректифікаційної колони .....              | 71  |
| 4.2.2 Матеріальний баланс верхньої ректифікаційної колони.....              | 75  |
| 4.3 Розрахунок теплового балансу.....                                       | 80  |
| 4.3.1 Баланс холоду установки.....                                          | 80  |
| 4.3.2 Розрахунок теплового балансу ректифікаційних колони.....              | 85  |
| 4.4 Конструктивні розрахунки.....                                           | 89  |
| 4.4.1 Розрахунок верхньої ректифікаційної колони.....                       | 89  |
| 4.4.2 Розрахунок нижньої ректифікаційної колони.....                        | 94  |
| 5 Розділення повітря: схема низького тиску (режим рідкого кисню).....       | 98  |
| 5.1 Опис технологічної схеми установки.....                                 | 98  |
| 5.2 Матеріальний баланс установки розділення повітря.....                   | 106 |
| 5.3 Енергетичні (теплові) розрахунки.....                                   | 110 |
| 5.4 Конструктивні розрахунки.....                                           | 112 |
| 5.4.1 Розрахунок нижньої ректифікаційної колони.....                        | 112 |
| 5.4.2 Розрахунок верхньої ректифікаційної колони.....                       | 114 |
| Список рекомендованої та використаної літератури.....                       | 116 |

## ВСТУП

Для процесів у металургійній, хімічній, нафтопереробній промисловостях необхідна значна кількість чистого азоту і технологічного кисню. Ці продукти одержують методом зрідження повітря і його ректифікації. Разом з цим при ректифікації повітря можуть бути виділені аргон, криптоноксенонова фракція і неонгелієва суміш.

У 1895 році К. Лінде побудував першу установку для зрідження повітря, дія якої була основана на використанні ефекту ізоентальпного розширення (дроселювання) і регенерації теплоти в теплообміннику з протитечією. Широке застосування газоподібного технологічного кисню (95-97%-го) у хімічній та металургійній промисловостях, технічного кисню (99,5%-го) для зварювальних робіт, рідкого кисню в авіації й ракетній техніці, чистого азоту (99,998%-го) для синтезу аміаку, виробництва етилену, азотних добрив, пропілену, криптону, ксенону та неону в ламповій та електронній промисловості. Це все призведе до широкого розвитку будівництва великих установок для розділення повітря.

Академіком П.Л. Капіцею із співробітниками виконані у 1937-1939 роках роботи зі створення вискоєфективного турбодетандеру, які дозволили побудувати потужні установки розділення повітря, котрі працюють за циклом низького тиску (цикл Капіці).

В основі роботи кріогенних установок розділення повітря лежить метод низькотемпературної ректифікації, що базується на різниці температур кипіння компонентів повітря і відмінності складів рівноважних рідких і парових сумішей. У процесі розділення повітря при кріогенних температурах між рідкою і паровою фазами, що складаються з компонентів повітря, здійснюється масо- і теплообмін. В результаті парова фаза збагачується низькокиплячим компонентом (компонент, який має більш низьку температуру кипіння), а рідка – висококиплячим

компонентом. Таким чином, піднімаючись по ректифікаційній колоні вгору, пар збагачується низькокиплячим компонентом – азотом, а стікає вниз рідина, що насичується висококиплячим компонентом – киснем.

Переваги. Кріогенний метод - єдиний метод, який забезпечує високу чистоту продуктів розділення, що важливо, при високому коефіцієнті вилучення, і будь-якій кількості продукту, що зумовлює високу економічність. При цьому метод дозволяє одночасно отримувати кілька продуктів розділення та отримувати продукти, як у вигляді газу, так і у вигляді рідини. Таким чином, кріогенна технологія забезпечує більш високу гнучкість технології.

Недоліки. До недоліків кріогенних установок можна віднести більш тривалий, порівняно з адсорбційними і мембранними установками, пусковий період. В силу чого даний метод доцільно застосовувати для стаціонарних комплексів великої продуктивності з тривалим періодом безперервної роботи. Саме такі установки працюють у хімічній та металургійній галузях.

## **1 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ РОЗДІЛЕННЯ ПОВІТРЯ**

### **1.1 Зрідження газів**

При охолодженні газу (перегрітої пари) від нього спочатку віднімається теплота перегріву і газ перетворюється на суху насичену пару. При подальшому охолодженні від газу віднімається додаткова кількість тепла (теплота конденсації) і суха насичена пара перетворюється в пару вологу, в якій вміщуються крапельки рідини. Коли теплота конденсації буде повністю віднята, весь вологий пар перетвориться в рідину. Якщо тепер почати знову нагрівати одержану рідину, то вона знову перетвориться в газ, і пройде при цьому ті ж проміжні стани вологого і сухого насиченого пару. Щоб вся рідина випарувалась, до неї необхідно

підвести кількість теплоти, рівну теплоті конденсації. Таким чином, зрідження газу і випаровування одержаної при цьому рідини, при умові відсутності втрат теплоти в навколишнє середовище, являються зворотніми процесами.

Температура зрідження газу залежить від тиску. Чим менший тиск газу, тим нижча температура його зрідження. З підвищенням тиску температура зрідження газу підвищується. Однак для кожного газу існує визначена температура, вище якої цей газ не можна перетворити в рідину ні при якому, навіть дуже високому тиску. Ця температура називається критичною температурою газу, а відповідний їй тиск, при якому проходить зрідження газу, – критичним тиском.

Зрідження повітря при атмосферному тиску починається при мінус 191,8 °C (81,2 K) і закінчується при мінус 193,7 °C (79,3 K), так як повітря являє собою суміш азоту і кисню, які мають різні температури зрідження. На початку зрідження повітря кисень конденсується в більших кількостях, ніж азот, так як має більш високу температуру зрідження. Тому температура зрідження повітря на початку процесу буде більш високою. При кінці зрідження в основному починається конденсація азоту, який має більш низьку температуру зрідження, і тому температура зрідження повітря також знижується.

Якщо повітря знаходиться при критичному тиску, тобто при 37,5 ата, то зрідження повітря почнеться уже при мінус 140,7 °C (132,3 K). При тиску нижче критичного, але вище атмосферного повітря буде зріджуватися в температурних межах від мінус 140,7 °C (132,3 K) до мінус 191,8 °C (81,2 K). При температурі вище критичної, тобто вище мінус 140, °C, повітря не можна перетворити в рідкий стан ні при якому (навіть дуже високому) тиску.



## 1.2 Дроселювання повітря

Рівняння Клапейрона ( $pV = RT$ ) справедливо тільки для ідеальних газів, які не існують в природі. Об'єм реальних газів, особливо в умовах високого тиску і низької температури, зменшується при стисненні більше або менше, чим це виходить з рівняння Клапейрона.

Рівняння Клапейрона для 1 кг реального газу має наступний вигляд:

$$pV = ZRT, \quad (1.1)$$

де  $Z$  – коефіцієнт стиснення.

Якщо коефіцієнт стиснення при даній температурі і тиску менше одиниці, то такий газ стискається в більшій степені, ніж ідеальний газ, і навпаки, якщо  $Z > 1$ , газ стискається в меншій степені, ніж це виходить із рівняння Клапейрона. Для ідеального газу коефіцієнт стиснення  $Z = 1$ .

При дроселюванні газу в момент проходження його через розширювальний вентиль проходить пониження тиску і розширення газу. Температура ідеального газу залишається сталою, але для всіх реальних газів при дроселюванні температура змінюється. Дане явище притаманне реальним газам більшій або меншій стисненості в порівнянні з ідеальним газом. Це явище було вперше встановлено англійськими вченими Джоулем і Томсоном (Кельвіном) в 1852 р. і з тих пір відоме в фізиці під назвою ефекту Джоуля-Томсона.

При дроселюванні реальний газ здійснює два види роботи: зовнішню і внутрішню. Зовнішня робота заключається в переміщенні деякого об'єму газу при тому тиску, який має місце після дроселя, а внутрішня – в подоланні сил взаємного притягання між молекулами газу в процесі його розширення, оскільки в газі, що розширився, частинки будуть більш віддалені одна від другої, ніж у стисненого.

Зовнішня робота може бути як позитивною, так і негативною. Якщо реальний газ стискається сильніше, ніж це виходить з рівняння Клапейрона, зовнішня робота буде позитивною. В цьому випадку робота

виробляється за рахунок частини внутрішньої енергії газу, внаслідок чого буде проходити пониження його температури, тобто охолодження газу.

Якщо реальний газ стискається в меншій степені, ніж це виходить з рівняння Клапейрона, зовнішня робота буде негативною. В цьому випадку для її виробництва використовується частина роботи компресора і газ після дроселя нагрівається, так як ця надлишкова робота іде на збільшення внутрішньої енергії газу.

Внутрішня робота, яку виробляє газ при дроселюванні, завжди позитивна, тобто викликає охолодження газу.

Загальний ефект дроселювання для кожного реального газу визначається відношенням зовнішньої і внутрішньої роботи і залежить від початкових умов дроселювання (початкового тиску і температури газу), а також фізичної природи газу.

Зовнішня робота для повітря, кисню, азоту в тих областях тисків і температур, при яких переважно проводиться дроселювання цих газів в установках глибокого холоду, позитивна і по своїй абсолютній величині незначна в порівнянні з внутрішньою роботою. Тому ці гази при дроселюванні завжди охолоджуються.

Фізична природа водню і гелію така, що сили взаємного притягання між їх молекулами незначні. Тому внутрішня робота дроселювання водню і гелію, яка затрачається на подолання міжмолекулярних сил зціплення, дуже мала в порівнянні з зовнішньою роботою. Крім цього, водень і гелій при стисненні стискаються в меншій степені, ніж це виходить з рівняння Клапейрона. Внаслідок цих властивостей зовнішня робота, яка здійснюється воднем при дроселюванні, негативна і при початковій температурі вище мінус 80 °C (193 K) перевищує внутрішню. В цих умовах водень при дроселюванні завжди нагрівається.

Вказане співвідношення між зовнішньою і внутрішньою роботою змінюється при початковій температурі водню нижче 193 K. Сили

взаємодії між частинками водню з пониженням температури зростають, внаслідок чого внутрішня робота збільшується; коли внутрішня робота стає більше зовнішньої, водень з початковою температурою нижче 193 К при дроселюванні почне охолоджуватися. Подібне явище проходить і з гелієм, у якого гранична температура, нижче якої він при дроселюванні охолоджується, ще більш низька і рівна 39,15 К (мінус 233,85 °С).

### 1.3 Детандування повітря

При розширенні газу з виробництвом зовнішньої роботи (що виражається в переміщенні поршня або обертанні робочого колеса турбіни) проходить значне пониження температури газу. В термодинаміці доведено, що найбільше охолодження газу проходить тоді, коли процес здійснюється адіабатично, тобто без підводу і відняття теплоти від робочого газу. На діаграмі T-S такий процес зображується вертикальною лінією, так як ентропія при цьому залишається постійною. В реальних умовах такий процес здійснити неможливо, оскільки не уникнути теплообміну газу зі стінками робочої машини, в якій проходить розширення газу. Чим ближче дійсний процес розширення газу до адіабатичного, тим вищий охолоджуючий ефект.

Для адіабатичного розширення ідеального газу абсолютні температури і тиски на початку і в кінці розширення газу зв'язані наступним співвідношенням:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}, \quad (1.2)$$

де  $\kappa$  – адіабатичний коефіцієнт.

В процесі розширення з віддачею зовнішньої роботи реальні гази завжди понижують свою температуру. Дійсний охолоджуючий ефект розширення реального газу як при низьких, так і при високих початкових

температурах отримується дещо більшим, ніж для ідеального газу. Однак поблизу критичної точки його величина швидко зменшується з пониженням температури і збільшенням тиску і стає значно нижча, ніж для ідеального газу.

При будь-якому розширенні реальний газ повинен виробляти наступні види роботи:

- а) для подолання внутрішніх сил притягання між молекулами газу;
- б) роботу для подолання зовнішнього опору збільшенню об'єму газу при розширенні;
- в) зовнішню роботу за рахунок зміни тиску газу при розширенні.

При дроселюванні енергія газу витрачається тільки на перший і другий види роботи, тому степінь охолодження газу незначна. При дроселюванні третій вид роботи також виробляється газом, однак цей вид роботи не впливає на пониження його температури, так як робота в даному випадку витрачається на подолання тертя при проходженні газу через дросель і внутрішня теплова енергія, що витрачається відшкодовується теплотою тертя, що виникає.

Інші умови мають місце при адіабатичному розширенні газу в поршневому детандері або в турбодетандері. В цьому випадку, третій вид роботи віддається ззовні, як зовнішня робота розширення, а внутрішня теплота газу, яка затрачається на неї не замінюється поступленням її зовні. Тому при розширенні з віддачею зовнішньої роботи газ охолоджується значно сильніше, ніж при дроселюванні, так як його внутрішня енергія витрачається на всі три види роботи.

Робота адіабатичного розширення газу, яка відповідає холодопродуктивності процесу, складається з двох частин. Перша частина – це робота за рахунок використання внутрішніх міжмолекулярних сил газу; вона проявляється в охолоджуючому ефекті Джоуля-Томсона і виражається різницею ентальпій повітря при тисках  $P_1$  і  $P_2$  і температурі

$T_1$ . Друга частина – це зовнішня робота детандера внаслідок розширення в ній газу. Її ефект охолодження виражається зменшенням ентальпії 1 кг газу при адіабатичному розширенні в детандері з тиску  $P_2$  і температури  $T_2'$  до тиску  $P_1$  і температури  $T_2$  по лінії 3-4, як це зображено на рисунку 1.1. Різниця ентальпій  $Q_1 = I_1 - I_2$  виражає холодопродуктивність процесу дроселювання, а різниця ентальпій  $Q_2 = I_3 - I_4$  – холодопродуктивність процесу адіабатичного розширення в детандері. Загальна холодопродуктивність процесу з детандером  $Q = Q_1 + Q_2$ .

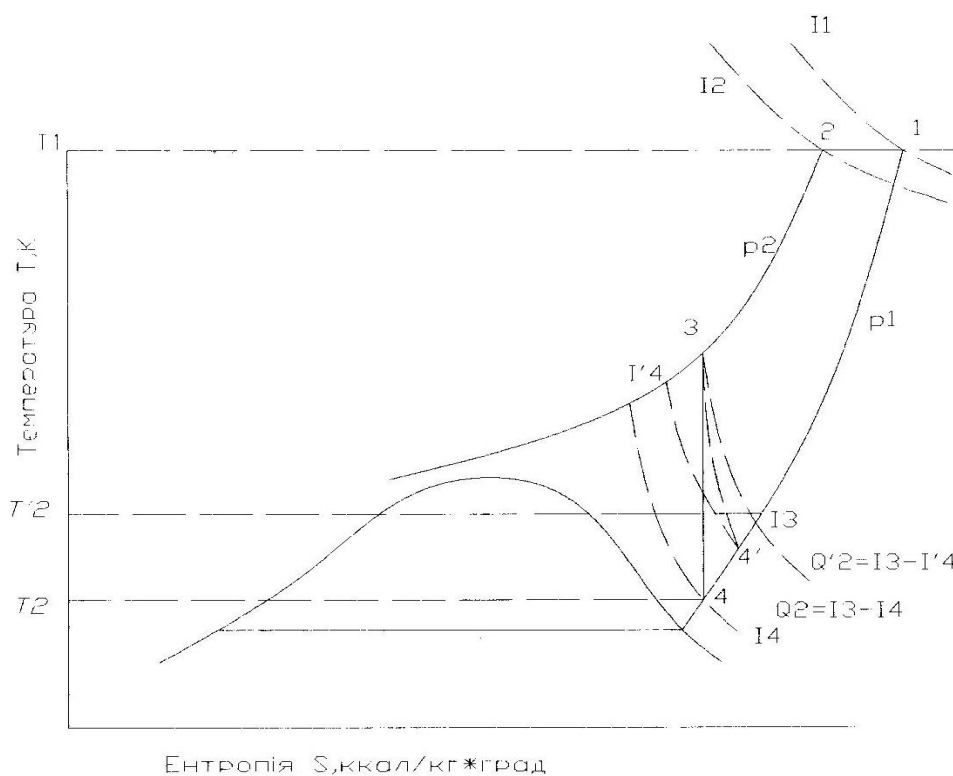


Рисунок 1.1 – Схема визначення холодопродуктивності процесу з детандером по діаграмі T-S.

В дійсності чисто адіабатичний процес розширення в детандері не перебігає, так як неможливо повністю виключити теплообмін між газом і стінками, тертя тощо. Тому розширення проходить фактично не по адіабаті 3-4, а по якійсь кривій 3-4' (політропі), а тепло перепад в детандері буде не  $Q_2$ , а  $Q_2' = I_3 - I_4'$ , причому  $Q_2' < Q_2$ , тобто в детандері отримується менше

холоду, ніж при адіабатичному процесі. Внаслідок цього температура в кінці розширення газу в детандері вище, ніж при адіабатичному розширенні.

Відношення  $\eta_{ad} = Q_1'/Q_2$  називається адіабатичним коефіцієнтом корисної дії детандера і показує степінь досконалості його роботи, тобто наскільки дійсний процес розширення газу в детандері наближується до адіабатичного, для якого  $\eta_{ad} = 1$ .

#### 1.4 Мінімальна робота розділення повітря

Повітря являє собою просту фізичну суміш азоту, кисню і аргону. Абсолютний тиск кожного газу, який входить в склад суміші, пропорційний вмісту цього газу в суміші. Якщо, наприклад, прийняти, що повітря складається тільки з азоту і кисню (аргон відносимо до азоту), то його об'ємний склад буде: азоту 79,1%, кисню 20,9%. Тоді в повітрі їх парціальні тиски відповідно рівні: азоту 0,791 атм і кисню 0,209 атм.

При розділенні повітря на кисень і азот потрібно кожен з цих газів стиснути від його парціального тиску до загального тиску суміші. Сума робіт, затрачених на ізотермічне стиснення кожного із газів, які входять в суміш від його парціального тиску до загального тиску суміші і є цією найменшою теоретичною роботою, яка необхідна для розділення газової суміші на її складові частини. Для повітря при початковій температурі 20°C (293°K) ця найменша робота складає 0,014 кВт·год/м<sup>3</sup> повітря, або 0,067 кВт·год/м<sup>3</sup> кисню, при повному вилученні кисню з повітря.

Дійсна витрата енергії в установках розділення повітря набагато більше вказаного теоретичного, так як для попереднього зрідження повітря перед його розділенням на складові частини і відшкодування втрат холоду в цих умовах приходить стискати повітря до значно більш високого тиску.

### 1.5 Залежність між складом рідкого повітря і пари над ним

Процес розділення рідкого повітря оснований на використанні залежності, яка існує між складом рідини і пари над нею. Якщо рідина складається тільки з однієї речовини, то і пар над нею буде вміщувати тільки цю речовину. Явище ускладнюється, якщо рідина складається з двох або більше речовин, здатних розчинятися одна в одній і які мають різні температури кипіння. В цьому випадку в парах вміщуються ті ж речовини, що і в рідині, однак склад пару відрізняється від складу рідини.

Досліди показують, що при заданому тиску і температурі, і тепловій рівновазі, яка установилася між рідиною і парою, склад пари над рідиною являється визначеним і залежить тільки від складу рідини. В цьому випадку говорять, що пар і рідина знаходяться в рівноважному стані. Порушення цієї рівноваги визве відповідні зміни в складах рідкої і парової фаз, які завжди прагнуть до рівноважного стану.

Аналогічні явища відбуваються при розділенні рідкого повітря на кисень і азот. При нагріванні рідкого повітря без відводу парів в першу чергу з нього буде випаровуватися азот, який має більш низьку температуру кипіння і тому складає більш летючу частину повітря. Наряду з азотом із рідкого повітря буде також випаровуватися і кисень, але в меншій степені. Тому в рідині завжди буде вміщуватися більше кисню, ніж в парах, а в парах – більше азоту, ніж в рідині. Тобто азот, як більш летюча частина, в більшій кількості переходить в пари, а кисень, як менш летюча частина, залишається переважно в рідині. Такий процес переходу азоту в пар і кисню в рідину проходить до тих пір, поки не буде досягнутий рівноважний стан між рідиною і парою, який відповідає температурі і тиску в даний момент.

На рисунку 1.2 приведений графік, який показує залежність між рівноважним вмістом кисню в рідині і парі над нею при різному тиску. Із графіка видно, що при тиску, наприклад, в 1 ата пари над рідким повітрям,

яке вміщує 21% кисню, будуть вміщувати тільки 6,3% кисню (точка А). Щоби вміст кисню в парах відповідав вмісту його в атмосферному повітрі, тобто складав 21%, необхідно мати рідину, яка вміщує близько 52% кисню (точка Б). З підвищенням тиску кількість кисню в парах збільшується. Так, наприклад, при тиску 6 ата рівноважний пар над рідким повітрям буде вміщувати уже 10% кисню (точка В). Таким чином, при підвищенні тиску, під яким проходить процес випаровування рідкої азото-кисневої суміші, різниця між складом пари і рідини зменшується.

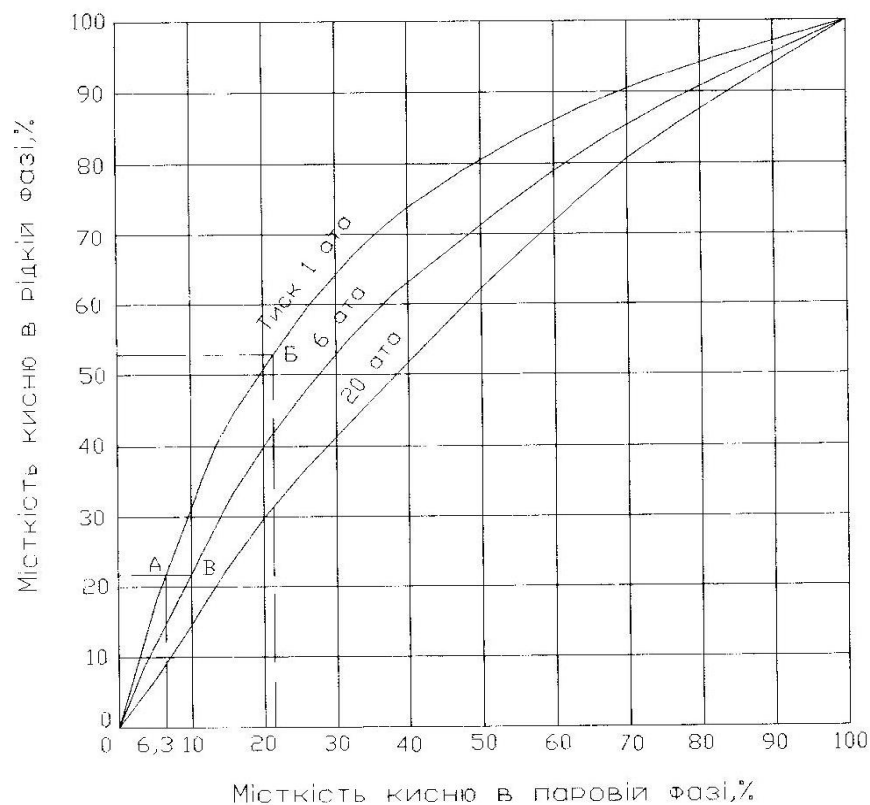


Рисунок 1.2 – Залежність між вмістом кисню в рідині і парі при різних тисках.

По мірі збагачення киснем рідкої фази температура кипіння її підвищується. Ця температура буде тим вища, чим вищий тиск, при якому проходить кипіння рідкого повітря.



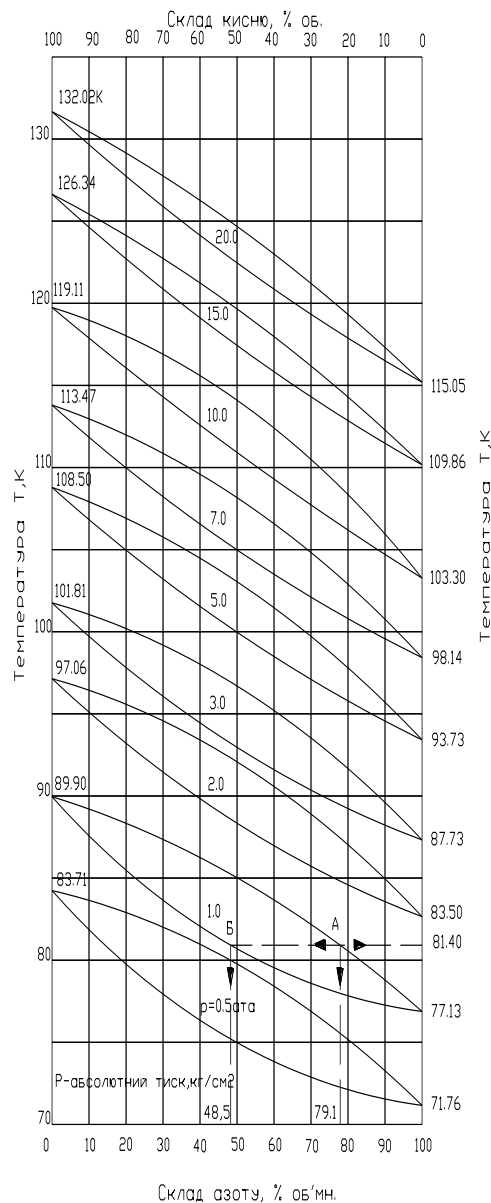


Рисунок 1.3 – Температурні діаграми для азото-кисневої суміші при різних тисках.

На рисунку 1.3 показані температурні діаграми кипіння рідкої азото-кисневої суміші. На горизонтальній осі відкладемо вміст азоту у відсотках об'ємних, а на вертикальній – температуру кипіння рідини при постійному тиску. Нижні криві показують зміну складу рідин при даному тиску в залежності від температури, а верхні – зміну складу пари над киплячою рідиною. Кожна точка цих кривих відповідає стану рівноваги між рідкою і паровою фазами при даному тиску і температурі.

Наприклад, парова фаза при тиску 1 ата (атм абсолютна дорівнює сумі надлишкового тиску (за манометром) та барометричного) вміщує 79,1% азоту і 20,9% кисню, тобто відповідає по складу атмосферному повітрю (точка А). По діаграмі знаходимо, що в цьому випадку температура кипіння рідини рівна 81,4 К (мінус 191,8 °С) і рідина вміщує 48,5% азоту і 51,5% кисню, що відповідає точці Б на діаграмі.

Із рисунка 1.3 також видно, що відрізок А-Б показує різницю між вмістом азоту в рідкій і паровій фазі. Найбільше значення ця різниця має в тому випадку, коли в рідині вміщується 30-40% азоту і 70-60% кисню. Криві показують, що з підвищенням тиску різниця між вмістом азоту в рідині і парі зменшується. При критичному тиску ця різниця рівна нулю, так як в цьому випадку відмінність між рідиною і паром зникає. Звідси виходить, що процес розділення повітря найбільш вигідно вести при можливо більш низькому тиску, так як при цьому різниця між складами рідкої і парової фази буде найбільшою. По цій причині процес розділення рідких азото-кисневих сумішей методом ректифікації прагнуть здійснювати при невисокому тиску.

Із кривих рисунка видно, що температура кипіння рідкої азото-кисневої суміші, що випаровується, поступово підвищується по мірі збагачення рідини киснем. Остання капля рідини, що випаровується, має температуру кипіння рідкого кисню, так як азот із неї уже повністю випарувався. Приведенні на рисунку 1.3 криві рівноваги між рідкою і паровою фазами азото-кисневої суміші справедливі як для випаровування, так і для зворотного йому процесу конденсації.

Рідина знаходиться в рівновазі з паром тоді, коли її склад відповідає складу пари, яка утворилася при вільному випаровуванні рідини. Тому якщо рідка фаза вміщує азот в більшій кількості, чим це виходить по умовам рівноваги, температура рідини буде менша, чим температура

рівноваги і почнеться переважно конденсація кисню із парової фази, яка супроводжується випаровуванням азоту з рідини.

І навпаки, в випадку надлишку кисню в рідкій фазі, дякуючи тому що парціальний тиск азоту в ній зменшений, проходить переважно конденсація азоту при одночасному випаровуванні деякої кількості кисню.

Випаровуючи або конденсуючи рідке повітря, можна здійснити часткове розділення його на кисень і азот. Однак ці способи непридатні для практичного застосування і при їх використанні не можна одержати чистий кисень.

Дослід показує, що при випаровуванні 60% кількості рідкого повітря вміст кисню в залишку рідини складе всього 35% , а в парах 11,5%. Коли вся рідина перетвориться в газоподібне повітря, тоді вміст кисню в ньому досягає 21%. Цьому буде відповідати 52% кисню в останній каплі рідини, яка випаровується (рисунок 1.3). Тому процес простого випаровування не дає можливості здійснити розділення повітря на кисень і азот. Цим способом можна досягнути лише незначного збагачення киснем рідину, яка випаровується.

Дещо кращі результати дає випаровування рідини з одночасним відводом парів, що утворилися, з парового простору. В цьому випадку, випарувавши 9/10 всієї рідини, можна в 1/10 частині, що залишилася, одержати 86%-ний кисень і пар, який вміщує 60% кисню. Такий процес дуже не вигідний по питомій витраті енергії на 1 м<sup>3</sup> кисню і тому не використовується для розділення повітря.

При конденсації повітря зміна складу пари і рідини проходить як і в процесі випаровування, але в зворотньому порядку. Якщо на початку конденсації газоподібне повітря вміщувало 21% кисню, то в першій каплі рідини буде 52% кисню. В подальшому вміст кисню в рідині і парі почне зменшуватися. В кінці конденсації рідина буде вміщувати 21% кисню, а пари над нею – 6,3% кисню.

## 1.6 Ректифікація повітря

Для повного розділення повітря на рідкий кисень і газоподібний азот необхідно проводити багатократне, послідовне випаровування рідини і конденсацію її пари за допомогою рідини (флегми), яка стікає зверху.

Якщо пропустити кисень через шар рідини, яка складається з суміші азоту і кисню, то кисень сконденсується. Це відбудеться тому, що рідка суміш має більш низьку температуру, ніж температура зрідження парів кисню, так як в суміші є ще і рідкий азот. При конденсації кисню виділяється скрита теплота конденсації. Так як скрита теплота конденсації кисню і скрита теплота випаровування азоту приблизно однакові, то із рідини випарується кількість азоту, приблизно рівна кількості кисню, що сконденсувався.

Описане явище конденсації кисню в киснево-азотній рідині з одночасним випаровуванням із неї переважно азоту використовується в процесі ректифікації. Суть процесу ректифікації і полягає в тому, що пароподібну суміш із азоту і кисню, що утворилася при випаровуванні рідкого повітря, пропускають через рідину з меншим вмістом кисню. Оскільки ця рідина вміщує менше кисню і більше азоту, вона має більш низьку температуру, ніж пар, який проходить через неї. Це призведе до конденсації кисню із пари, збагачення киснем рідини і випаровування з неї азоту, тобто збагачення азотом пари над рідиною.

Розглянутий процес випаровування рідини і конденсації пару проводиться шляхом безпосереднього контакту пари і рідини. Він повторюється багато разів до тих пір, поки не отримаємо газ, який складається майже з одного азоту, і рідину, яка вміщує майже чистий кисень.

При нагріванні вихідної суміші складу  $x_1$  до температури  $t_1$  кипіння отримали пару, яка знаходиться в рівновазі з рідиною. При конденсації цієї пари утворюється рідина (конденсат) складу  $y_1^* = x_2$ , яка збагачена низько

киплячим компонентом (НК). Нагрівши цю рідину до  $t_2$  і сконденсувавши пару, яка утворилась, отримаємо конденсат складу  $y_2^* = x_3$ , причому  $x_3 > x_2$ , тобто рідина ще більше збагатилась НК. Принцип ректифікації наглядно видно із аналізу діаграми  $t - x, y$  (рисунок 1.4).

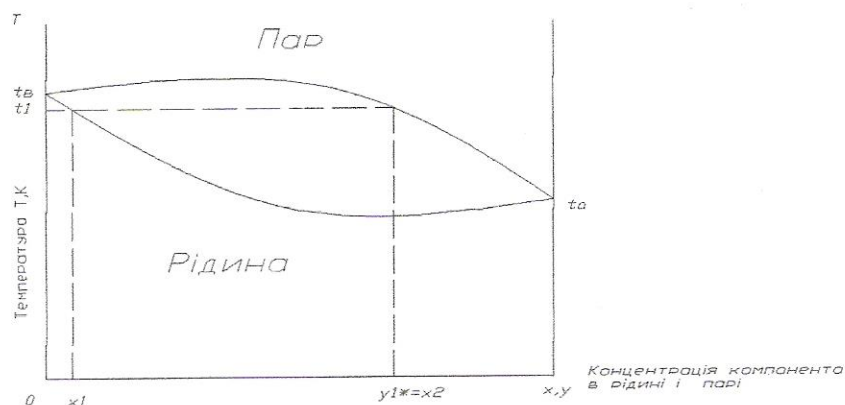
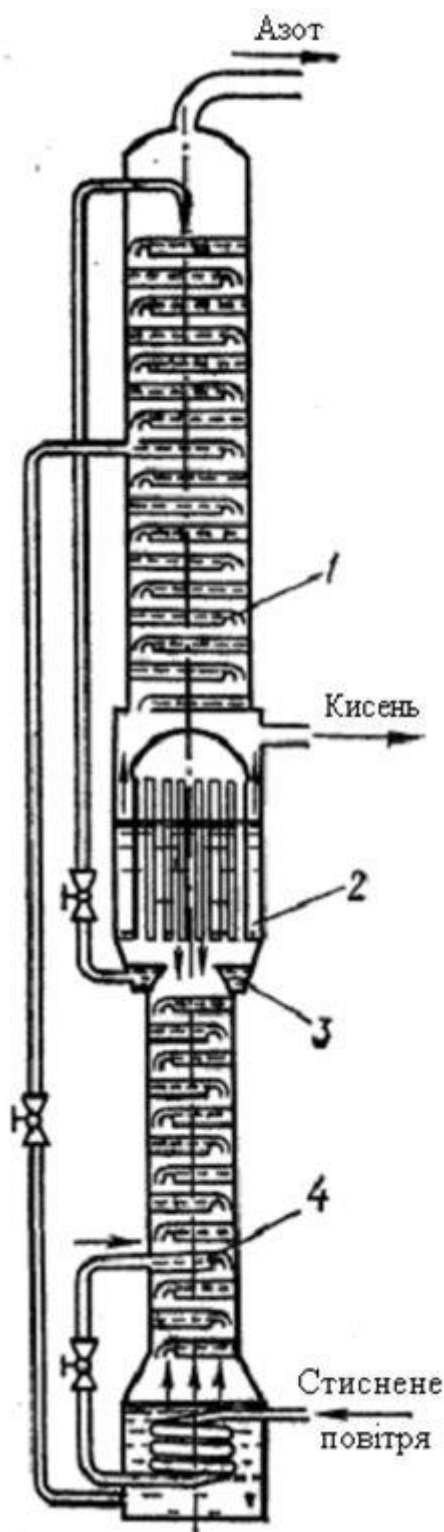


Рисунок 1.4 – Фазова діаграма  $t - x$ .

Таким чином можна одержати рідину, яка складається практично із НК. Аналогічно можна провести процес збагачення рідини, що розділюється високо киплячим компонентом (ВК). Описаний процес в принципі можна здійснити в багатоступеневій установці, кожна ступінь якої являється апаратом простої перегонки. Однак так організовують процес ректифікації дуже рідко із-за громіздкості і неекономічності подібної установки. Тому переважно процес ректифікації проводять в компактних апаратах – колонах (частіше в тарільчастих, а також в насадкових і плівкових).

Цей процес здійснюється при атмосферному і підвищеному тисках, а також під вакуумом. Під надлишковим тиском переважно проводять ректифікацію зріджених газів, наприклад для розділення кисню і азоту; під вакуумом – для розділення високо киплячих і нетерmostійких речовин, а також сумішей компонентів з близькими температурами кипіння. Ректифікацію переважно проводять в установках безперервної дії.

Рисунок 1.5 – Схема  
ректифікаційної колони.



Стиснуте повітря подається в нижню частину колони 4, де збирається збагачене киснем рідке повітря (кубова рідина), що вміщує 35-40 %  $O_2$ . Це рідке повітря дроселюється й подається на відповідну тарілку верхньої колони 1. Пари піднімаються через тарілки нижньої колони до конденсатора 2, поступово збагачуючись азотом; збігаючи за тарілками рідина збагачується киснем. Газоподібний азот під тиском конденсується в апараті 2 за рахунок холоду випарювання рідкого кисню, який одержують у верхній колоні. Азот стікає у вигляді флегми в нижню колону і частково попадає в кишені 3 конденсатора, звідки дроселюється і подається на зрошення верхньої колони. Збагачене повітря, яке подається в середню частину верхньої колони, ректифікується, причому кисень стікає в конденсатор, газоподібний азот відводиться з верхньої частини колони.

Тиск у верхній колоні залежить від опору трубопроводів, теплообмінників, регенераторів і може знаходитись в межах 0,13-0,15 МПа. При цьому тиску температура кипіння кисню дорівнює 93-94 К. Тому, щоб відбувалась конденсація азоту в нижній колоні необхідно створити тиск, який відповідає температурі конденсації азоту (96-97 К), тобто такий, що забезпечує перепад температур мінімум 3 К. Така температура конденсації азоту відповідає тиску 0,6 МПа (див.

рисунок 1.3), який і підтримується в нижній колоні.

Наявність у повітрі суттєвої кількості аргону (0,931%) здійснює великий вплив на процес ректифікації. Аргон накопичується на середніх тарілках верхньої колони і в деяких установках відводиться у вигляді аргонної фракції, з якої потім одержують сирий аргон. Необхідно відзначити, що одночасне одержання азоту високої чистоти й технічного кисню неможливе без відбирання аргонної фракції.

Число тарілок ректифікаційних колон залежить від необхідної чистоти продуктів розділення, нижні колони мають від 24 до 36, а верхні – від 36 до 58 тарілок. Для визначення діаметру колон приймають середню швидкість пари, яка дорівнює в нижній колоні від 0,15 до 0,25 м/с, а у верхній – від 0,25 до 0,8 м/с. У колонах великої продуктивності використовують сітчасті тарілки з одним, двома або трьома переливами. Відстань поміж тарілками складає 80-160 мм. Тарілки виконують із перфорованих мідних листів з діаметром отворів 0,8-0,9 м, крок отворів – 3,25 мм.

У сучасних великих агрегатах ректифікація рідкого повітря відбувається в колонах двохкратної ректифікації. Схему такої колони показано на рисунку 1.5. Апарат складається з нижньої, верхньої колони і конденсатора. В реальних умовах сучасного виробництва азоту і кисню всі три апарати розташовані окремо і з'єднуються між собою трубопроводами.

## **2 МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ХОЛОДУ ТА ЇХ ЗОБРАЖЕННЯ НА T-S ДІАГРАМІ**

Для охолодження і зрідження газів в техніці застосовуються холодильні цикли. Холодильним циклом називається замкнутий процес, який складається з процесів послідовного стиснення і розширення газу, які супроводжуються його нагріванням і охолодженням. На стиснення газу витрачається зовнішня механічна робота, яка частково віддається їм назад при розширенні газу. В усякому холодильному циклі робота, яка

витрачається, завжди більша, ніж та яку ми отримуємо, так як відняття теплоти від тіла, яке охолоджується проходить на більш низькому температурному рівні, ніж передача його іншому тілу, яке являється холодильником. В термодинаміці доказано, що цей процес завжди зв'язаний з витратою роботи. Перенесення теплоти з одного температурного рівня на другий, більш високий, здійснюється в циклі за допомогою якого-небудь робочого газу. В циклах, які застосовуються для зрідження повітря, таким холодоагентом переважно являється це ж повітря. В якості допоміжних холодоагентів застосовуються інколи аміак або фреон (до речі, аміак і фреон, а також сучасні холодоагенти використовують у промислових і побутових холодильниках). Робота в холодильному циклі витрачається на стиснення холодоагенту в компресорі. Щоб холодильний цикл був замкнутий, необхідно співпадіння початкового і кінцевого стану газу в ньому. Для цього окремі процеси, із яких складається цикл, повинні протікати в визначеному порядку. Наприклад, після стиснення газу в компресорі і охолодження його в водяному холодильнику повинно проходити розширення газу, яке супроводжується пониженням його температури, а потім – нагрівання газу в теплообміннику при постійному тиску до першопочаткової температури.

Всі газорозділювальні цикли по способу охолодження можуть бути розділені на три основні категорії:

а) цикли із застосуванням ефекту дроселювання. До цієї категорії відносяться цикли з однократним дроселюванням, з двома тисками повітря, циркуляцією повітря середнього тиску і варіанти цих циклів з проміжним аміачним або фреоновим охолодженням;

б) цикли з застосуванням адіабатного розширення і віддачею зовнішньої роботи, тобто цикли з розширенням газу в детандері;

в) комбіновані цикли з дроселюванням і розширенням газу в детандері.



## 2.1 Поняття про ідеальний холодильний цикл

В ідеальному циклі відсутні втрати тепла, тому витрата енергії на зрідження 1 кг повітря в ньому буде найменшою. Такий цикл можна уявити собі тільки теоретично, так як практично здійснити його неможливо.

Схема ідеального холодильного циклу зрідження повітря зображена на діаграмі T-S (рисунок 2.1). Повітря в точці 1 стискується при постійній температурі (ізотермічно) по лінії 1-3. Тепло, яке виділяється при стисненні, рівне затраті роботи на стиснення повітря в компресорі, передається воді холодильників. Потім повітря адіабатично, тобто без відводу і притоку до нього тепла (ентропія залишається постійною), розширюється по лінії 3-0, здійснюючи зовнішню роботу. При цьому температура повітря знижується до  $T_2$  і все повітря переходить в рідкий стан, так як точка 0 лежить вліво від критичної точки, на пограничній кривій рідини, і відповідає стану повного зрідження повітря. Потім іде зворотній процес нагрівання повітря в випаровувачі по лінії 0-2 і далі – в теплообміннику по лінії 2-1 до першопочаткової температури  $T_1$ . Процес 0-2-1 іде при постійному тиску, який рівний кінцевому тиску, досягнутому при розширенні повітря по лінії 3-0. Повітря, яке стискується, іде назустріч робочому повітря (холодоагенту) теоретично при такому ж низькому тиску і охолоджується спочатку в теплообміннику по лінії 1-2 до температури  $T_2$ , а потім при цьому ж тиску повністю зріджується по лінії 2-0 в зріджувачі. Кількості повітря, що охолоджується, і повітря, що охолоджує, рівні.

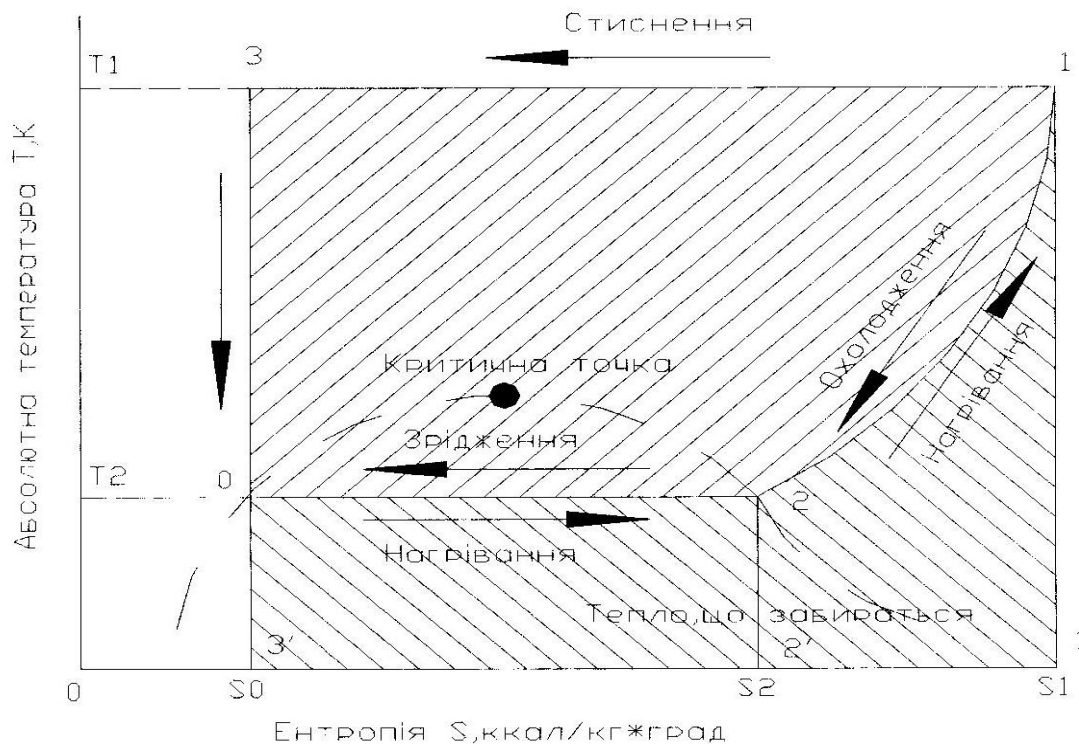
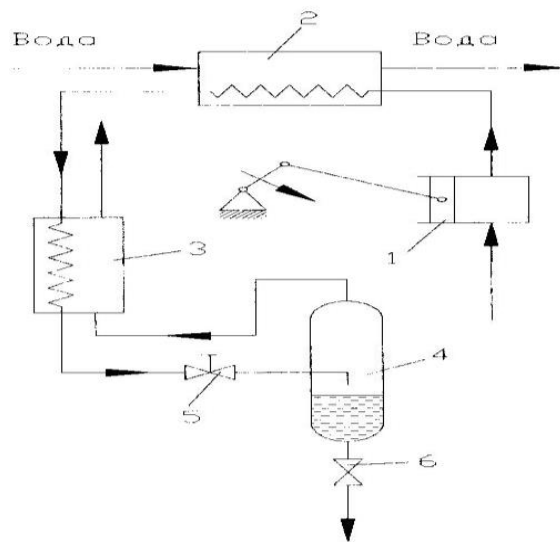


Рисунок 2.1 – Діаграма T-S для ідеального холодильного циклу зрідження повітря.

Дійсна витрата енергії на зрідження повітря в реальних процесах буде значно вище теоретичного внаслідок того, що реальні процеси завжди протікають незворотно, так як супроводжуються збільшенням суми ентропії речовин, які беруть участь в процесі. Завдяки цьому, частина теплової енергії як би розсіюється в навколишньому просторі. Втрати енергії в реальних процесах складаються з втрат при дроселюванні, втрат тепла в навколишнє середовище, втрат при неповному теплообміні внаслідок наявності різниці температур між газом, який входить в теплообмінник і газом, який виходить з нього. Чим менші ці втрати, тим менша незворотність процесу і витрата енергії на зрідження газу, тобто тим економічнішим буде процес в цілому.

## 2.2 Цикл із дроселюванням

Схема циклу з дроселюванням приведена на рисунку 2.2. Повітря стискується компресором 1 і проходить холодильник 2, де охолоджується проточною водою. Потім стиснуте повітря направляється в трубки протиточного теплообмінника 3, в якому піддається подальшому охолодженню зворотнім потоком холодного газу, який іде з зріджувача 4. Охолоджене стиснуте повітря розширюється в дросельному вентилі 5. При цьому повітря додатково охолоджується і частково зріджується, збираючись в зріджувачі 4. Інша частина повітря, яка залишилась в газоподібному стані, але яка має дуже низьку температуру, рівну температурі рідини в зріджувачі 4, проходить між трубками теплообмінника 3, охолоджуючи стиснуте повітря, яке поступає по трубках і сама нагрівається. При пуску такої холодильної установки охолодження повітря до температури, яка відповідає початку його зрідження, проходить не зразу, а поступово.



1 - компресор; 2 – холодильник; 3 – теплообмінник; 4 – зріджувач;  
5 – дросельний вентиль; 6- вентиль для зливу рідкого повітря.

Рисунок 2.2 – Цикл з дроселюванням.

Схематичне зображення цього поступового процесу охолодження повітря на діаграмі T-S подано на рисунку 2.3. Стиснуте по ізотермі АВ повітря при дроселюванні охолоджується по лінії В-1 і понижує свою температуру на величину  $\Delta T_1$ . Це холодне повітря проходить через теплообмінник і охолоджує стиснуте повітря, яке поступає назустріч йому і понижує його температуру на величину  $\Delta T_1'$ . Величина  $\Delta T_1'$  завжди буде менше  $\Delta T_1$ , так як теплоємність стиснутого повітря більше, ніж теплоємність зворотного потоку повітря, яке має більш низький тиск. Охолоджене на величину  $\Delta T_1'$  стиснуте повітря із точки 1 дроселюється по лінії 1-2, понижаючи при цьому свою температуру на величину  $\Delta T_2$ . Проходячи по теплообміннику в зворотному напрямку, воно зменшить температуру стиснутого повітря на величину  $\Delta T_2'$ , а те, розширившись по лінії 2-3, зменшить додатково свою температуру на величину  $\Delta T_3$  і т. д. Поступово стиснуте повітря охолідиться до температури в точці VIII, близької до температури його кипіння при атмосферному тиску, і при дроселюванні по лінії VIII-9 майже повністю перетвориться в рідину в точці 9.

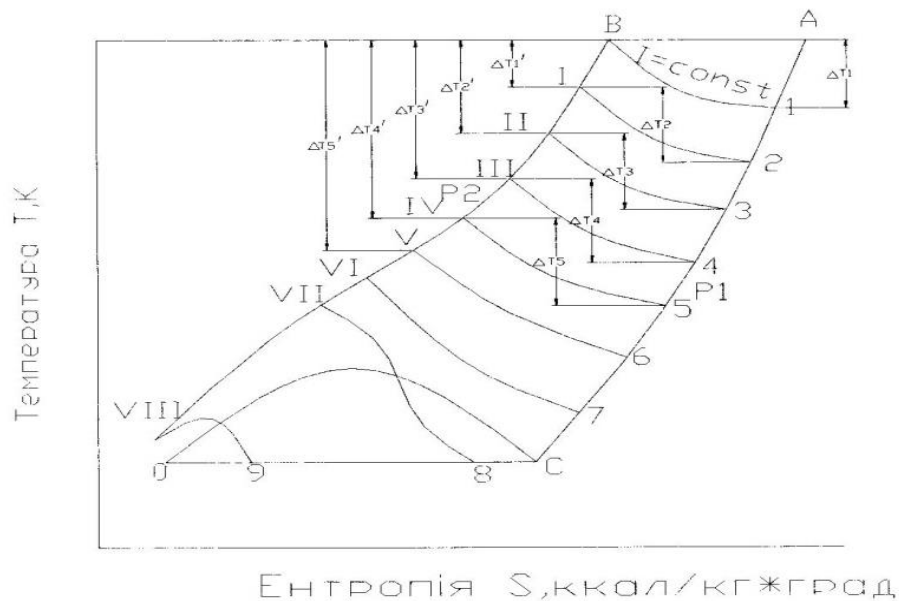


Рисунок 2.3 – Зображення на діаграмі T-S процесу поступового охолодження повітря в простому циклі з дроселюванням.

Вернемося тепер до більш детального розгляду процесу, що встановився з дроселюванням по діаграмі T-S (рисунок 2.4). Стиснення повітря в компресорі з тиску  $p_1$  до тиску  $p_2$  проходить по лінії 1-2. Теплота стиснення, яка відповідає різниці тепловмістів повітря в точках 2 і 3, передається охолоджуючій воді холодильників компресора. Приймається, що повітря після холодильника має ту ж температуру, що і до стиснення в точці 1. Тому можна рахувати, що стиснення повітря проходить по ізотермі 1-3, і  $T_3=T_1$ . Із точки 3 стиснуте до тиску  $p_2$  повітря проходить теплообмінник, де його температура при постійному тиску  $p_2=\text{const}$  понижується до  $T_4$ . Цей процес протікає по ізобарі 3-4. З тиском  $p_2$  і температурою  $T_4$  повітря поступає до дросельного вентиля. Процес дроселювання проходить, як вказувалось, при постійному тепловмісті, тобто по лінії 4-5, на якій  $I=\text{const}$ . Дроселювання закінчується в точці 5, яка лежить на лінії 6-0 і відповідає тиску рідини  $p_1=\text{const}$ . Відрізок 5-6 відповідає кількості рідини, частка якої визначається в вагових процентах від кількості переробляемого повітря, як співвідношення (довжина 5-6/довжина 0-6)·100. Зручно в якості лінійки використати шкалу ентропії.

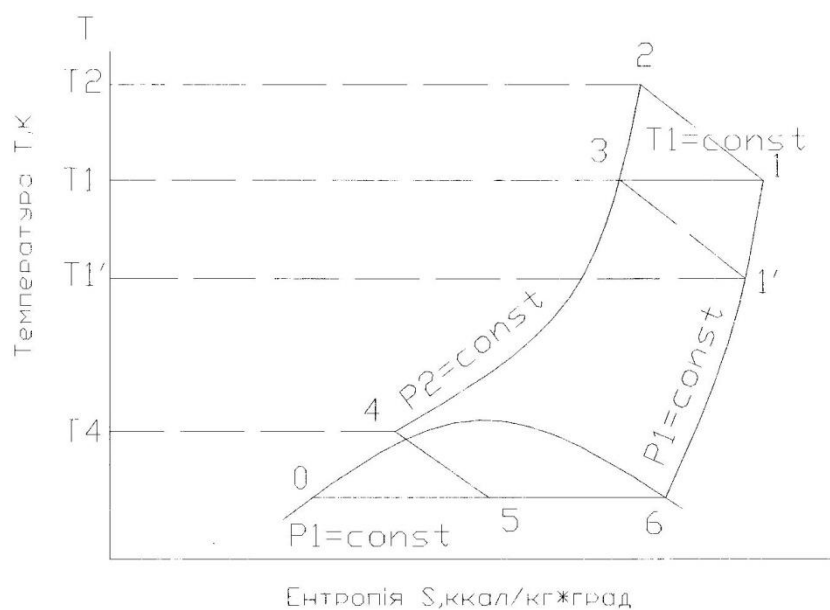


Рисунок 2.4 – Цикл з дроселюванням на діаграмі T-S.

Цикл з дроселюванням знайшов широке застосування в холодильних процесах кисневих і азотних установок із-за крайньої простоти.

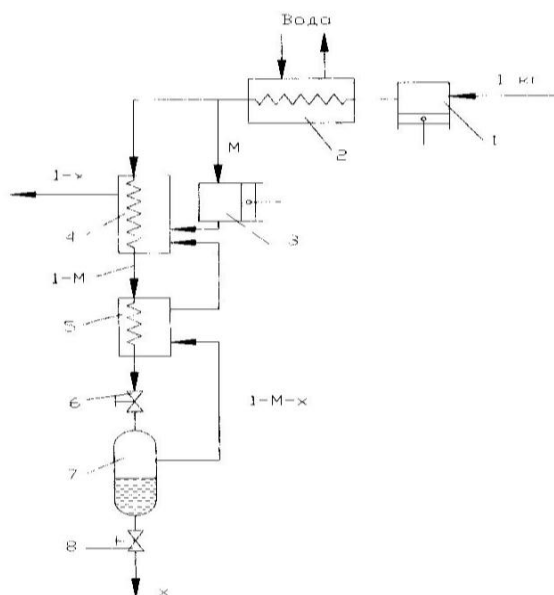
Недоліком циклу з дроселюванням являється відносно висока питома витрата енергії, а також необхідність застосування повітря високого тиску. Тому цикл застосовується переважно в установках малої і середньої продуктивності для одержання газоподібного кисню. В цих установках холодильний цикл з дроселюванням служить для покриття втрат холоду в кисневому апараті. Недоліком також є менша холодопродуктивність в порівнянні з циклами, які мають аміачний або фреоновий холодильник, також така схема не дозволяє одержувати рідкі продукти розділення повітря. Як наслідок рентабельність такої схеми найменша серед схем розділення повітря.

Для підвищення холодопродуктивності і економічності циклу з дроселюванням застосовують більш дешеве попереднє аміачне охолодження стиснутого повітря перед теплообмінником. Це приблизно в два рази покращує показники холодильного циклу з дроселюванням.

### 2.3 Цикл високого тиску з детандером

Холодильний цикл високого тиску з детандером, який застосовується для зрідження повітря, являється лише видозміненням циклу середнього тиску з детандером. Відмінність полягає в тому, що в циклі високого тиску з детандером не потребується проводити попереднього охолодження повітря перед детандером до дуже низьких температур. Цим в значній мірі усуваються затруднення із змазкою циліндра детандера при низьких температурах.

Схема циклу високого тиску з детандером і його зображення в діаграмі T-S представлені на рисунках 2.5 і 2.6.



1 – компресор; 2 – водяний холодильник; 3 – детандер; 4 – основний теплообмінник; 5 – допоміжний теплообмінник; 6 – дросельний вентиль;  
7 – посудина рідкого повітря; 8 – зливний вентиль.

Рисунок 2.5 – Холодильний цикл високого тиску з детандером.

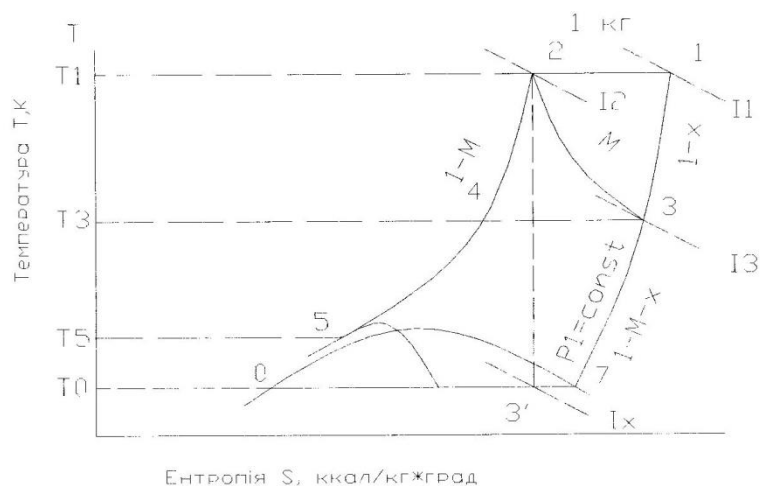


Рисунок 2.6 – Холодильний цикл високого тиску з детандером на діаграмі T-S.

Повітря стискується до тиску 180-200 атм компресором 1, проходить водяний холодильник 2 і розподіляється на дві приблизно рівні частини.

Одна частина  $M$  направляється в детандер 3, розширюється в ньому до тиску 1 ата, і, охолонувши, поступає в основний теплообмінник 4, який проходить зворотнім потоком, охолоджуючи другу частину стиснутого повітря  $(1-M)$ , який поступає з компресора. Ця частина повітря, охолоджена в теплообміннику 4, поступає в додатковий теплообмінник 5, де охолоджується дросельованим повітрям і потім підводиться до дросельного вентиля 6, проходить його і частково зріджується і збирається в збірнику 7. Із збірника 7 рідке повітря в кількості  $x$  кг виводиться через вентиль 8. Повітря, яке не зрідилося, в кількості  $(1-M-x)$  кг направляється назад в теплообмінники 5 і 4, де віддає свій холод стиснутому повітрю, яке поступає. Через теплообмінник 5 проходить зворотнім потоком повітря в кількості  $(1-M-x+M)=(1-x)$  кг.

Цикл високого тиску з детандером являється найбільш економічним із усіх циклів для отримання рідкого повітря і характеризується найменшою витратою енергії на одержання 1 кг рідкого повітря; в той же час забезпечується найбільший вихід рідкого повітря по відношенню до кількості повітря, що переробляється.

#### 2.4 Цикл низького тиску з турбодетандером (цикл П.Л. Капіці)

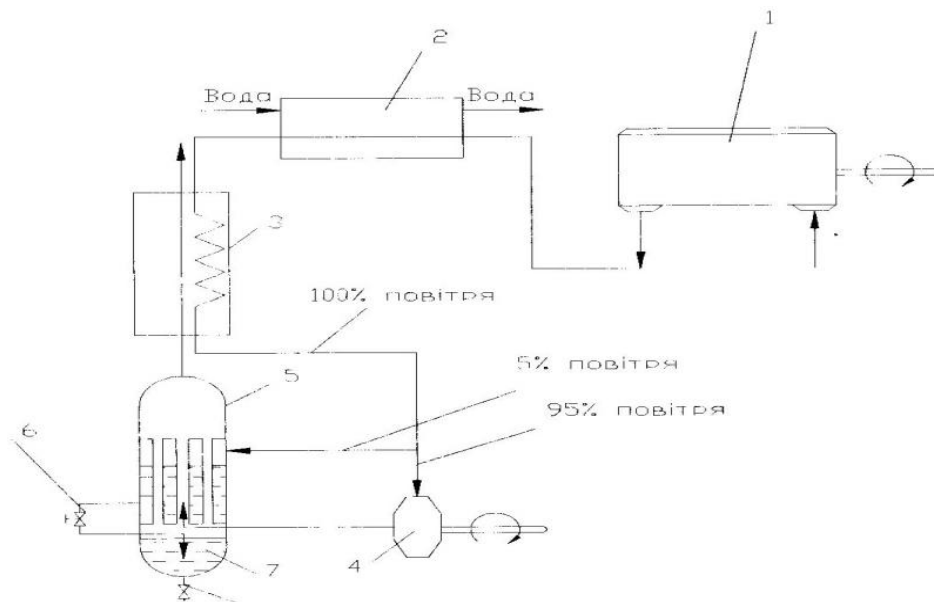
Холодильний цикл, розроблений академіком П.Л. Капіці, також оснований на розширенні повітря з віддачею зовнішньої роботи. Відмінністю циклу П.Л. Капіці від інших циклів з детандером є застосування більш низьких тисків повітря, яке поступає в турбодетандер. Основою цього циклу являється застосування повітря низького тиску і одержання необхідного холоду тільки за рахунок розширення цього повітря в повітряній турбіні, яку називають турбодетандер, з виробництвом зовнішньої роботи.

Схема холодильного циклу П.Л. Капіці і зображення циклу на діаграмі  $T-S$  подані на рисунках 2.7 і 2.8. Повітря стискається до тиску 6-7



атм в турбокомпресорі 1, охолоджується водою в холодильнику 2 і поступає в регенератори (теплообмінники) 3, де охолоджується зворотнім потоком холодного повітря. Основна частина повітря (близько 95%) після регенератора направляється в турбодетандер 4, розширюється в ньому до початкового тиску  $p_1 = 1$  атм з виробництвом зовнішньої роботи і при цьому охолоджується майже до початку конденсації.

Повітря після розширення в турбодетандері подається в трубний простір конденсатора 5, конденсуючи іншу 5% частину стиснутого повітря, яке поступає в міжтрубний простір конденсатора. Із конденсатора 5 основний потік повітря іде протитоком в теплообмінник 3, охолоджуючи стиснене повітря. Замість теплообмінника використовують пару насадкових регенераторів: насадка одного регенератору охолоджується, інший охолоджує повітря від насадки, передаючи через неї свій холод. Переключення регенераторів відбувається автоматично за допомогою системи клапанів.



- 1 – турбокомпресор; 2 – холодильник; 3 – теплообмінник;  
 4 – турбодетандер; 5 – конденсатор; 6 – дросельний вентиль;  
 7 – збірник рідкого повітря; 8 – вентиль зливу рідкого повітря

Рисунок 2.7 – Схема холодильного циклу П.Л. Капіці.

Рідке повітря із конденсатора через дросельний вентиль 6 перепускають в збірник рідкого повітря 7, звідки він зливається через вентиль 8.

На діаграмі T-S (рисунок 2.8) ізотермічне стиснення повітря до  $p_2=6-7$ атм зображується горизонтальною лінією 1-2; охолодження в регенераторах до стану 3 – ізобарою 2-3, яка відповідає тиску  $p_2$ . По лінії 3-4 проходить розширення повітря до тиску  $p_1 = 1$  атм в турбодетандері, причому лінія 3-4' відповідає адіабатичному процесу розширення, а лінія 3-4 – дійсному. Конденсація частини повітря, що залишилась, яка не проходила через турбодетандер, протікає по лінії 3-5-6. Лінія постійної ентальпії 6-7 відповідає процесу дроселювання повітря, зрідженого в конденсаторі. Пари рідкого повітря, що утворилися при дроселюванні змішуються з потоком повітря із турбодетандера і через трубки конденсатора поступають в регенератор, охолоджуючи його насадку і при цьому самі нагріваються до початкової температури  $T_1$  по лінії 7-4-1 постійного тиску  $p_1$ .

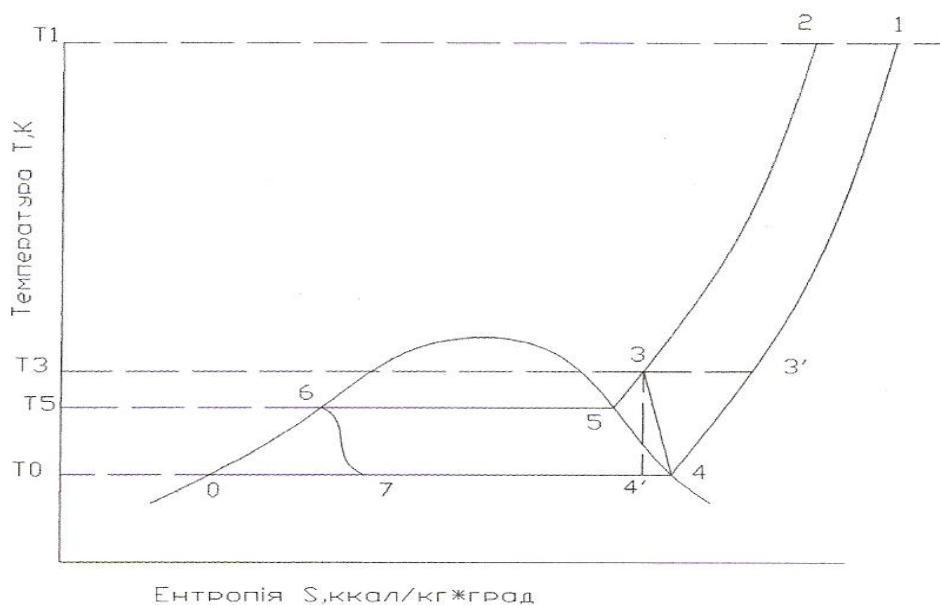


Рисунок 2.8 – Зображення холодильного циклу П.Л. Капіці на діаграмі T-S.

Використання для стиснення і розширення повітря турбомашин з високим к.к.д. дозволяє будувати установки для одержання великих кількостей рідкого повітря, рідкого азоту або рідкого кисню значно більшої продуктивності, ніж при використанні поршневих машин. В циклі низького тиску значно спрощується технологічна схема, полегшується обслуговування, підвищується надійність роботи і вибухонебезпечність установки. Тому цикл низького тиску знаходить застосування в крупних установках для розділення і зрідження газів.

### **3 РОЗДІЛЕННЯ ПОВІТРЯ: СХЕМА НИЗЬКОГО ТИСКУ (РЕЖИМ ГАЗОПОДІБНОГО КИСНЮ)**

#### **3.1 Опис технологічної схеми установки**

Технологічна схема установки побудована на базі циклу низького тиску показана на рисунку 3.1. За основу прийнята технологічна схема «КАРПАТНАФТОХІМ» м. Калуш, яка відрізняється від схеми розділу 5 наявністю бустерного компресора для додаткового стискання третини повітря перед подачею в турбодетандер, після якого повітря подається у верхню колону.

Атмосферне повітря всмоктується триступінчастим турбінним компресором 2. В компресорі 2 повітря стискається до тиску не більше 0,55 МПа. Під час стиснення на кожному ступені повітря нагрівається приблизно до температури 102-112 °С і після 1-го і 2-го ступенів стиснення охолоджується в проміжних холодильниках до температури не вище 40 °С. Після 3-го ступеня стиснення повітря з температурою не вище 138 °С направляється в тарілчастий холодильник.

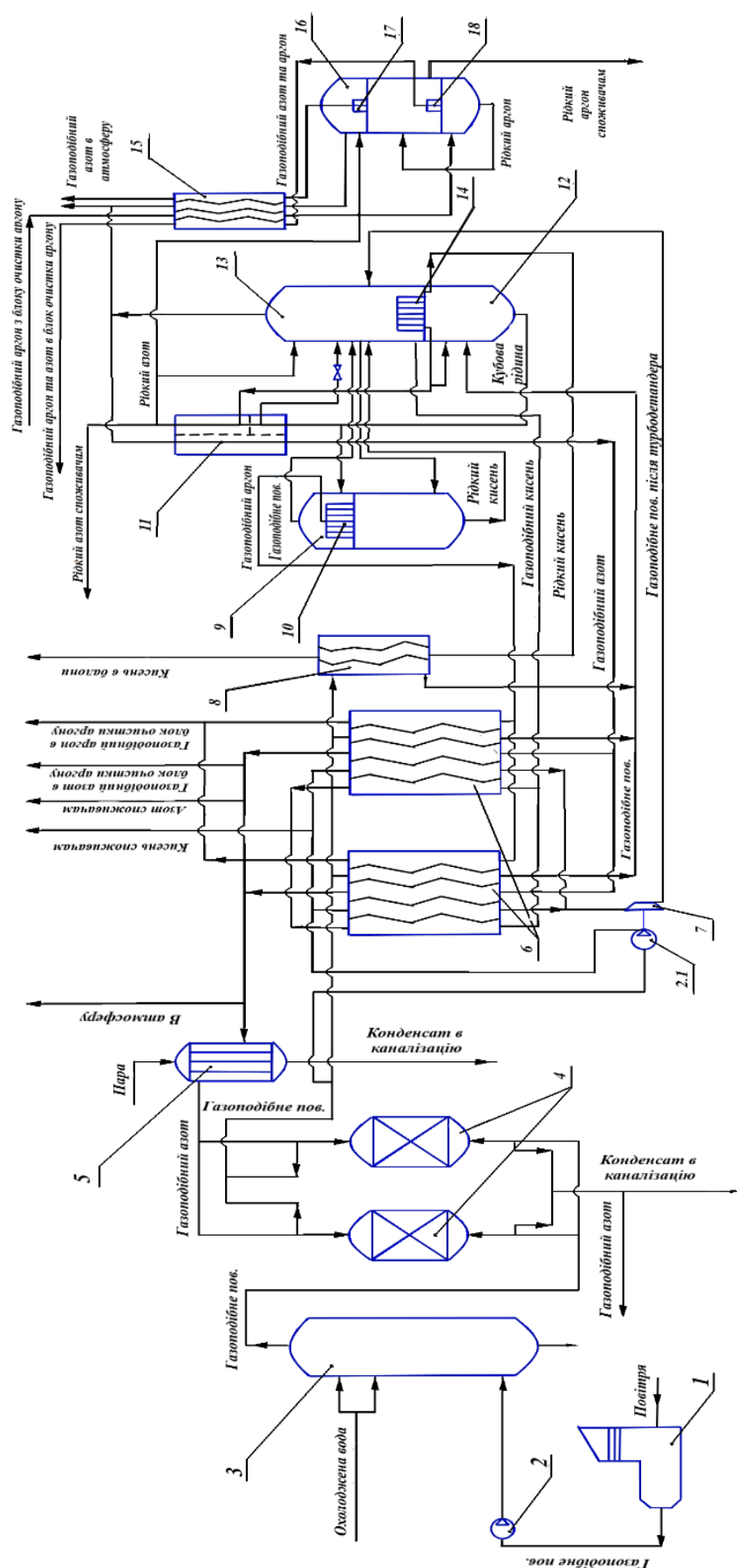
Охолодження повітря в проміжних холодильниках здійснюється оборотною водою з тиском від 0,25 до 0,28 МПа і температурою не вище 28 °С, яка подається з насосної станції. Охолодження повітря до

температури не вище 16 °С і його відмивка від пилу здійснюється в тарілчастому холодильнику 3 шляхом прямого контакту з оборотною і охолодженою водою. Тарілчастий холодильник 3 – вертикальний циліндричний апарат з вмонтованими сітчастими тарілками. Повітря поступає знизу, вода стікає зверху по тарілках. Повітря рухається вгору і на тарілках вступає в прямий контакт з оборотною і охолодженою водою. В верхній частині тарілчастого холодильника, на лінії виходу повітря, вмонтований вологовідділювач сітчатого типу. Каплі води, захоплені повітрям, затримуються на сітках водовідділювача і стікають вниз. У верхню частину тарілчастого холодильника 3, подається охолоджена вода з аміачної холодильної установки. В середню частину тарілчастого холодильника 3 подається оборотна вода. Подача води в тарілчастий холодильник 3 здійснюється одним з двох відцентрових насосів.

Підігріта вода стікає в нижню частину (в куб) холодильника і по рівню, виводиться у зворотний колектор водооборотної системи.

Повітря з тарілчастого холодильника 3 з температурою не більше 16 °С надходить в один з двох по чергово працюючих адсорберів молекулярних сит 4. В той час, коли один адсорбер знаходиться в режимі адсорбції, інший регенерується. Час регенерації складає 3 години. Для регенерації і охолодження адсорберів молекулярних сит 4 застосовується сухий неочищений азот з верхньої ректифікаційної колони 13. Для проведення регенерації адсорбенту неочищений азот перед надходженням в один з адсорберів проходить через паропідігрівач 5, в якому нагрівається до температури 160-170 °С. Після 5-ти хвилин нагріву температура регенераційного азоту на вході в адсорбер повинна бути не нижче 115 °С.

Водяна пара в паропідігрівач 5 надходить з тиском не менше 1,2 МПа і температурою не нижче 185 °С. Конденсат виводиться у зворотній колектор водооборотної системи. Регенераційний газ, який виходить з адсорберів через шумозаглушувач викидається в атмосферу.



1 – фільтр; 2 – компресор;  
 2.1 – компресор бустерний;  
 3 – зрошувачий холодильник;  
 4 – адсорбери молекулярних сит (2 шт.); 5 – пароперегрівач;  
 6 – основні теплообмінники (2 шт.); 7 – турбодетандер;  
 8 – теплообмінник; 9 – колона аргону-сирцю; 10 – випарник колони аргону-сирцю;  
 11 – переохолоджувач;  
 12 – основна колона ректифікації (нижня);  
 13 – основна колона ректифікації (верхня);  
 14 – конденсатор основної колони ректифікації;  
 15 – теплообмінник;  
 16 – колона одержання чистого аргону;  
 17 – випарник колони чистого аргону;  
 18 – конденсатор колони чистого аргону

Рисунок 3.1 –  
 Технологічна схема  
 установки розділення  
 повітря низького тиску.

Для охолодження адсорбенту неочищений азот надходить в адсорбери через лінію з засувкою з температурою не вище 16 °С (минаючи паропідігрівач). Після 100 хв. охолодження, температура неочищеного азоту на вході з адсорберів, повинна бути не вище 55 °С.

Після адсорберів (молекулярних сит) 4 очищене і осушене повітря ділиться на три потоки.

Більша частина повітря направляється в основні теплообмінники 6, в яких охолоджується товарним азотом, товарним киснем, неочищеним азотом і аргоном-сирцем.

Основні теплообмінники 6 служать для теплообміну між повітрям і потоками продуктів, які виводяться з процесу. Ці потоки газів розподілені один від одного в проходах теплообмінників пластинами. Повітря охолоджується від температури 16-22 °С до температури близької до зрідження – приблизно мінус 171 °С (при тиску не більше 0,6 МПа (6 бар)). Холодні гази одночасно підігріваються до температури 16-22 °С.

Менша частина повітря направляється в теплообмінник 8 для підігрівання і випаровування кисню високого тиску, аргону 0,8 МПа. Повітря після випарника 8 домішується до потоку повітря, яке направляється в куб нижньої колони.

Приблизно 1/3 частина повітря направляється для додаткового стиснення в бустерний компресор 2.1. Бустерний компресор розміщений на одному валу з турбіною, яка служить приводом для бустерного компресора, а бустерний компресор відіграє роль гальма для турбіни.

В бустерному компресорі 2.1 повітря стискається до тиску не більше 0,95 МПа і нагрівається до температури не вище 70 °С. Після холодильників повітря направляється в основні теплообмінники.

В основних теплообмінниках 6 повітря охолоджується до температури не нижче мінус 128 °С. Далі здійснюється розширення повітря в турбіні 7 з тиску не більше 0,95 МПа (9,5 бар) до тиску не більше

0,1 МПа (1 бар), при цьому повітря охолоджується до температури не нижче мінус 178 °С. Після турбіни 7 потік повітря направляється в верхню ректифікаційну колону 13.

Більша частина повітря, яка вийшла з основних теплообмінників з температурою не вище мінус 168 °С направляється в нижню частину колони 12.

Ректифікаційні колони являють собою вертикальні циліндричні апарати з вмонтованими сітчастими тарілками. В нижній колоні 12 проходить попереднє розділення повітря на рідину, збагачену киснем (об'ємна частка кисню не менше 37,9%) в кубі колони і газоподібний азот (об'ємна частка кисню не більше 0,05%) в верхній частині колони.

Рідина збагачена киснем з куба нижньої колони 12 проходить через переохолоджувач і з температурою не вище мінус 176 °С направляється на верхню тарілку верхньої колони 13.

Газоподібний азот з об'ємною часткою кисню не більше 0,05%, який збирається в верхній частині нижньої колони 12 на виході з неї ділиться на три потоки. Невелика його частина використовується для обігріву конденсатора колони чистого аргону 18, а інший після підігріву в основних теплообмінниках 6 до температури 16-22 °С направляється для регенерації адсорберів молекулярних сит блоку осушки аргону і для продувки ізоляції блоку розділення повітря. Більша частина газоподібного азоту зріджується в трубках конденсатора 14. Конденсатор являє собою апарат з вмонтованими трубками. Міжтрубний простір конденсатора з'єднаний з верхньою колоною 13, а трубки сполучені з нижньою колоною 12. Різниця тисків забезпечує різницю температур, тобто температура конденсації парів азоту становить близько мінус 176 °С, а температура рідкого кисню в міжтрубному просторі - близько мінус 178 °С. Внаслідок цього азот конденсується в трубках конденсатора 14, а кисень при цьому випаровується і збирається на нижніх тарілках верхньої колони.

Частина зрідженого азоту з трубок конденсатора 14 через заслінку вертається як флегма для зрошення в нижню колону, а основна частина зрідженого азоту поступає в переохолоджувач 11, де охолоджується до температури не вище мінус 190 °С. На виході з переохолоджувача 11 азот ділиться на три потоки.

Частина зрідженого азоту як товарний продукт з об'ємною часткою кисню не більше 0,05% направляється в резервуар рідкого азоту. Частина надходить на останню тарілку верхньої колони 13 як флегма для зрошення.

Незначна частина зрідженого азоту направляється в колону чистого аргону 16 як охолоджуюча рідина для конденсатора 17. У верхній колоні 13 відбувається остаточне розділення повітря на кисень, азот, неочищений азот і кисень (збагачений аргонном).

У верхній частині колони 13 відбирається азот, який проходить через переохолоджувач 11, основні теплообмінники 6 (в яких нагрівається до температури 16-22 °С) і направляється в адсорбери молекулярних сит 4 для регенерації і охолодження адсорбенту. Над верхньою тарілкою верхньої колони 13 збирається газоподібний азот – продукт з об'ємною часткою кисню не більше 0,05%. Газоподібний азот проходить через переохолоджувач 11 і з температурою не вище мінус 174 °С направляється в основні теплообмінники 6, в яких нагрівається до температури 16-22 °С. Далі газоподібний азот – продукт надходить на всмоктування азотного компресора. Газоподібний кисень (продукт) збирається під нижньою тарілкою колони і направляється в основні теплообмінники 6. Далі газоподібний кисень-продукт надходить на всмоктування кисневого компресора.

Рідкий кисень збирається в нижній частині конденсатора 14. частина рідкого кисню надходить в резервуар рідкого кисню, а частина направляється на всмоктування одного з двох плунжерних кисневих насосів.



Газоподібний кисень, збагачений аргоном (об'ємна частка кисню 88-91%) відбирається з 39-ої тарілки верхньої колони 13 і подається в куб колони аргону-сирцю 9. Ректифікаційна колона аргону-сирцю 9 являє собою вертикальний циліндричний апарат з вмонтованими сітчастими тарілками. В колоні аргону-сирцю 9 проходить розділення потоку на газоподібний аргон-сирець, який виводиться з верхньої частини колони і суміш кисню-аргону в кубі колони.

Суміш кисню-аргону з куба колони повертається як флегма у верхню колону 13. Газоподібний аргон-сирець частково зріджується в конденсаторі 10 і повертається, як флегма, назад в колону аргону-сирцю 9. Охолоджуючою рідиною для конденсатора 10 служить рідина збагачена киснем (37,9%  $O_2$ ), яка подається з куба нижньої колони 12. Повітря, яке випаровується з цієї рідини, направляється на тарілку верхньої колони 13.

Частина рідини, збагачена киснем, з конденсатора 10 з температурою не вище мінус 185 °С відводиться на тарілку верхньої колони 13, для того, щоб не відбувалось збагачення рідини конденсатора 10 вуглеводнями. Газоподібний аргон-сирець з об'ємною часткою кисню не більше 2,5% збирається над верхньою тарілкою колони аргону-сирцю 9 і направляється в основні теплообмінники 6.

Сухий аргон-сирець з температурою не вище 25 °С, об'ємною часткою кисню – не більше 0,0001%, об'ємною часткою водню – не більше 1,5%, об'ємною часткою водяної пари – не більше 0,0002% (2ppm), направляється в теплообмінник аргону 15. В теплообміннику 15 аргон-сирець охолоджується азотом, водневою сумішшю і аргонною фракцією, які виходять з колони чистого аргону 16 в атмосферу. Температура аргону-сирцю на виході з теплообмінника 15 повинна бути не нижче мінус 171 °С. Після теплообмінника 15 аргон-сирець направляється в колону чистого аргону 16 для зрідження і остаточного видалення з аргону водню і азоту.

Ректифікаційна колона 16 являє собою вертикальний циліндричний апарат з вмонтованими горизонтальними сігчастими тарілками.

Аргон-сирець зріджується в конденсаторі 17. Малий потік газу, збагачений воднем (воднева суміш), випаровується в конденсаторі 17, підігрівається в теплообміннику 15 і надходить для утилізації кисню. Зріджений аргон-сирець подається з куба колони на тарілку колони чистого аргону 16. Далі відбувається розділення аргону-сирцю на чистий рідкий аргон і збагачену азотом аргонну фракцію. Тиск в колоні чистого аргону 16 підтримується шляхом охолодження її верхньої частини (конденсатора 17) рідким азотом, який подається з нижньої колони 12. Випарений в конденсаторі 17 азот частково домішується до неочищеного азоту верхньої колони 13, а частково – через теплообмінник 14 викидається в атмосферу.

Основна частина аргону відводиться в резервуар рідкого аргону.

### 3.2 Розрахунок матеріального балансу виробництва

#### 3.2.1 Матеріальний баланс нижньої колони

Вихідні дані:

Кількість переробленого повітря, м<sup>3</sup>/год.:  $\Pi = 19300$ .

Концентрації O<sub>2</sub> в потоках, % об.:

продукту азоту (рідкого):  $x^A = 0,5$ ;

азотної флегми:  $x^{A\Phi} = 0,5$ ;

кубової рідини:  $x^R = 38,0$ ;

повітря:  $y^\Pi = 20,95$ .

Концентрації Ar в потоках, % об.:

повітря:  $y^{AP} = 0,93$ ;

кубової рідини:  $x^{AP1} = 1,71$ .

Рівняння матеріального балансу (на 1 кмоль повітря  $\Pi^* = 1$ ):

$$\Pi^* = R + N \rightarrow N = \Pi^* - R = 1 - R,$$

де  $R$  – витрата кубової рідини,  $N$  – витрата азотної флегми (продукту), кмоль/кмоль, тобто  $R$  і  $N$  – частка відповідного потоку від загальної витрати повітря.

У нижню колону подаємо 2/3 частини повітря. Також тільки у ній одержують рідкий азот (який іде споживачам 250 м<sup>3</sup>/год).

Рівняння матеріального балансу по кисню:

$$\Pi^* \cdot y^\Pi = R \cdot x^R + N \cdot x^A;$$

$$y^\Pi = (1 - N) \cdot x^R + N \cdot x^A;$$

$$N = (y^\Pi - x^R) / (x^A - x^R);$$

$$N = (20,95 - 38) / (0,5 - 38);$$

$$N = 0,4547 \text{ (кмоль/кмоль);}$$

$$R = 1 - N = 1 - 0,4547 = 0,5453 \text{ (кмоль/кмоль).}$$

Таблиця 3.1 – Матеріальний баланс нижньої колони

| Прихід            |                     |       | Витрата                 |                     |         |
|-------------------|---------------------|-------|-------------------------|---------------------|---------|
| Стаття            | м <sup>3</sup> /год | % об. | Стаття                  | м <sup>3</sup> /год | % об.   |
| Повітря, в т.ч. : | 12866,667           | 100   | Азотна флегма, в т.ч. : | 5600,0444           | 43,524  |
| Кисень            | 2695,5667           | 20,95 | Азот                    | 5572,0442           | 99,5    |
| Азот              | 10051,44            | 78,12 | Кисень                  | 28,000222           | 0,5     |
| Аргон             | 119,66              | 0,93  | Рідкий азот, в т.ч. :   | 250                 | 1,943   |
|                   |                     |       | Азот                    | 248,75              | 99,5    |
|                   |                     |       | Кисень                  | 1,25                | 0,5     |
|                   |                     |       | Кубова рідина, в т.ч. : | 7016,6222           | 54,533  |
|                   |                     |       | Кисень                  | 2666,3164           | 38      |
|                   |                     |       | Азот                    | 4230,6458           | 60,29   |
|                   |                     |       | Аргон                   | 119,66              | 1,71    |
| Всього            | 12866,667           | 100   | Всього                  | 12866,667           | 100,000 |

### 3.2.2 Матеріальний баланс верхньої колони

Вихідні дані

Концентрації  $O_2$  в потоках, % об.:

продукту кисню:  $x^K = 99,7$ ;

в аргонній фракції:  $x^{AP} = 2,5$ ;

продукту азоту (газового):  $y^A = 0,5$ .

Концентрація Ar в потоках, % об.:

повітря -  $y^{AP} = 0,93$ ;

аргонної фракції -  $x^{AP2} = 97,5$ .

Продукційний кисень в т.ч.:

рідкого кисню –  $100 \text{ м}^3/\text{год}$ ;

кисню високого тиску –  $500 \text{ м}^3/\text{год}$ .

Концентрація азоту в газоподібному азоті, %об.:  $y^{AAG} = 99,5$ .

Рівняння матеріального балансу:

$$\Pi^* + R^* + N_f^* = N_{\Gamma}^* + R_{ar}^* + K_p^*,$$

де  $\Pi^*$  – витрата повітря у верхню частину колони (1/3 від  $\Pi$ );

$R^*$  – витрата кубової рідини;

$N^*$  – витрата азотної флегми;

$N_{\Gamma}^*$  – витрата азоту газоподібного;

$R_{ar}^*$  – витрата аргонної фракції;

$K_p^*$  – витрата продукційного кисню  $\text{м}^3/\text{год}$ .

У верхню колону подаємо 1/3 частину повітря (після турбодетандеру), рідкий азот у якості флегми і кубову рідину:

Рівняння матеріального балансу по аргону:

$$\Pi^* \cdot y^{AP} + R^* \cdot x^{AP1} = R_{ar}^* \cdot x^{AP2}$$

$$6433,33 \cdot 0,93 + 7016,62 \cdot 1,71 = R_{ar}^* \cdot 97,5$$

$$R_{ar}^* = 184,42 \text{ м}^3/\text{год}.$$

Рівняння матеріального балансу по кисню:

$$\begin{aligned}
\Pi^* \cdot y^{\Pi} + R^* \cdot x^R + N^* \cdot x^A &= N_{\Gamma}^* + R_{ar}^* \cdot x^{AP} + Kp^* \cdot x^K \\
6433,33 \cdot 20,95 + 7016,62 \cdot 38 + 5600,044 \cdot 0,5 &= \\
&= N_{\Gamma}^* \cdot 0,5 + 184,42 \cdot 97,5 + Kp^* \cdot 99,7
\end{aligned}$$

Рівняння матеріального балансу по азоту:

$$\begin{aligned}
\Pi^* \cdot y^{AA} + R^* \cdot x^{AA} + N^* \cdot x^{AA} &= N_{\Gamma}^* \cdot y^{AAG} + Kp^* \cdot x^{AA} \\
6433,33 \cdot 78,12 + 7016,62 \cdot 60,29 + 5600,44 \cdot 99,5 &= N_2^* \cdot 99,5 + Kp^* \cdot 0,3 \\
N_{\Gamma}^* &= 14890,97 \text{ (м}^3\text{/год)}; Kp^* = 3975,015 \text{ (м}^3\text{/год)}.
\end{aligned}$$

Таблиця 3.2 – Матеріальний баланс верхньої колони

| Прихід                  |                     |        | Витрата                     |                     |        |
|-------------------------|---------------------|--------|-----------------------------|---------------------|--------|
| Стаття                  | м <sup>3</sup> /год | % об.  | Стаття                      | м <sup>3</sup> /год | % об.  |
| Повітря, в т.ч. :       | 6433,3333           | 33,771 | Продукційний кисень, в т.ч. | 3975,015            | 20,866 |
| Кисень                  | 1347,7833           | 20,95  | Рідкий кисень продукт :     | 100                 | 2,52   |
| Азот                    | 5025,72             | 78,12  | Кисень високого тиску:      | 500,000             | 12,58  |
| Аргон                   | 59,83               | 0,93   | Газоподібний кисень :       | 3375,015            | 84,91  |
| Азотна флегма, в т.ч. : | 5600,0444           | 29,397 | Кисень                      | 3364,89             | 99,7   |
| Азот                    | 5572,0442           | 99,5   | Азот                        | 10,125              | 0,3    |
| Кисень                  | 28,000222           | 0,5    | Газоподібний азот, в т.ч.   | 14890,97            | 78,167 |
| Кубова рідина, в т.ч. : | 7016,6222           | 36,833 | Кисень                      | 74,455              | 0,5    |
| Кисень                  | 2666,3164           | 38     | Азот                        | 14816,515           | 99,5   |
| Азот                    | 4230,6458           | 60,29  | Аргонна фракція, в т.ч.     | 184,065             | 0,968  |
| Аргон                   | 119,66              | 1,71   | Кисень                      | 4,602               | 2,5    |
|                         |                     |        | Аргон                       | 179,463             | 97,5   |
| Всього                  | 19050               | 100    | Всього                      | 19050               | 100,00 |

Примітка: рідкий азот в кількості 250 м<sup>3</sup>/год відводиться з нижньої колони.

### 3.2.3 Матеріальний баланс установки розділення повітря

Рівняння загального матеріального балансу (в м<sup>3</sup>/год):

$$\Pi = A_{p^B} + A_{г^B} + A_{P^B} + K_{пд^B}$$

де  $A_{p^B}$  – витрата рідкого азоту,  $A_{г^B}$  – витрата газоподібного азоту,  $K_{пд^B}$  – витрата кисню продукту,  $A_{P^B}$  – витрата аргонної фракції.

Таблиця 3.3 – Матеріальний баланс установки

| Прихід            |                     |       | Витрата                     |                     |          |
|-------------------|---------------------|-------|-----------------------------|---------------------|----------|
| Стаття            | м <sup>3</sup> /год | % об. | Стаття                      | м <sup>3</sup> /год | % об.    |
| Повітря, в т.ч. : | 19300               | 100   | Продукційний кисень, в т.ч. | 3975,015            | 20,595   |
| Кисень            | 4043,35             | 20,95 | Рідкий кисень продукт:      | 100                 | 2,5157   |
| Азот              | 15077,16            | 78,12 | Кисень високого тиску:      | 500                 | 12,579   |
| Аргон             | 179,49              | 0,93  | Газоподібний кисень :       | 3375,015            | 84,9057  |
|                   |                     |       | Кисень                      | 3364,89             | 99,7     |
|                   |                     |       | Азот                        | 10,125              | 0,3      |
|                   |                     |       | Рідкий азот, в т.ч. :       | 250                 | 1,2953   |
|                   |                     |       | Азот                        | 248,75              | 99,5     |
|                   |                     |       | Кисень                      | 1,25                | 0,5      |
|                   |                     |       | Газоподібний азот, в т.ч.   | 14890,97            | 77,15365 |
|                   |                     |       | Кисень                      | 74,455              | 0,5      |
|                   |                     |       | Азот                        | 14816,515           | 99,5     |
|                   |                     |       | Аргонна фракція, в т.ч.     | 184,065             | 0,9555   |
|                   |                     |       | Кисень                      | 4,602               | 2,5      |
|                   |                     |       | Аргон                       | 179,463             | 97,5     |
| Всього            | 19300               | 100   | Всього                      | 19300,4             | 100,00   |

### 3.3 Розрахунок теплового балансу виробництва

Вихідні дані

|                                                        |           |
|--------------------------------------------------------|-----------|
| Продуктивність за рідким киснем, К, кг/год             | 143;      |
| Продуктивність за рідким азотом, N, кг/год             | 309;      |
| Продуктивність за рідким аргоном, А, кг/год            | 317,27;   |
| Кількість повітря, що переробляється, П, кг/год        | 24986,61; |
| Температура повітря, що поступає в турбодетандер, Т, К | 145;      |
| Абсолютний тиск повітря, Ра, МПа                       | 0,95.     |

#### Алгоритм розрахунку

Визначаємо холодовтрати. Кількість газу на рекуперацію:

$$П_{\text{звор}} = П - (К + N + А) = 24217,34 \text{ кг/год.}$$

По діаграмі  $T - S$  для кисню і азоту (рисунок 3.1 і 3.2) знаходимо їх ентальпії при абсолютному тиску 0,1 МПа і температурі 95 К:

Витрата холоду з рідким киснем дорівнює:  $q_{\text{Кж}} = 272,16 \text{ кДж на 1 кг кисню.}$

Витрата холоду з рідким азотом дорівнює:  $q_{\text{Nж}} = 325 \text{ кДж на 1 кг азоту.}$

Витрата холоду з рідким аргоном дорівнює:  $q_{\text{Аж}} = 145 \text{ кДж на 1 кг аргону.}$

Витрата холоду з газом на рекуперацію:  $q_{\text{із.}} = 3,1 \text{ кДж на 1 кг газу.}$

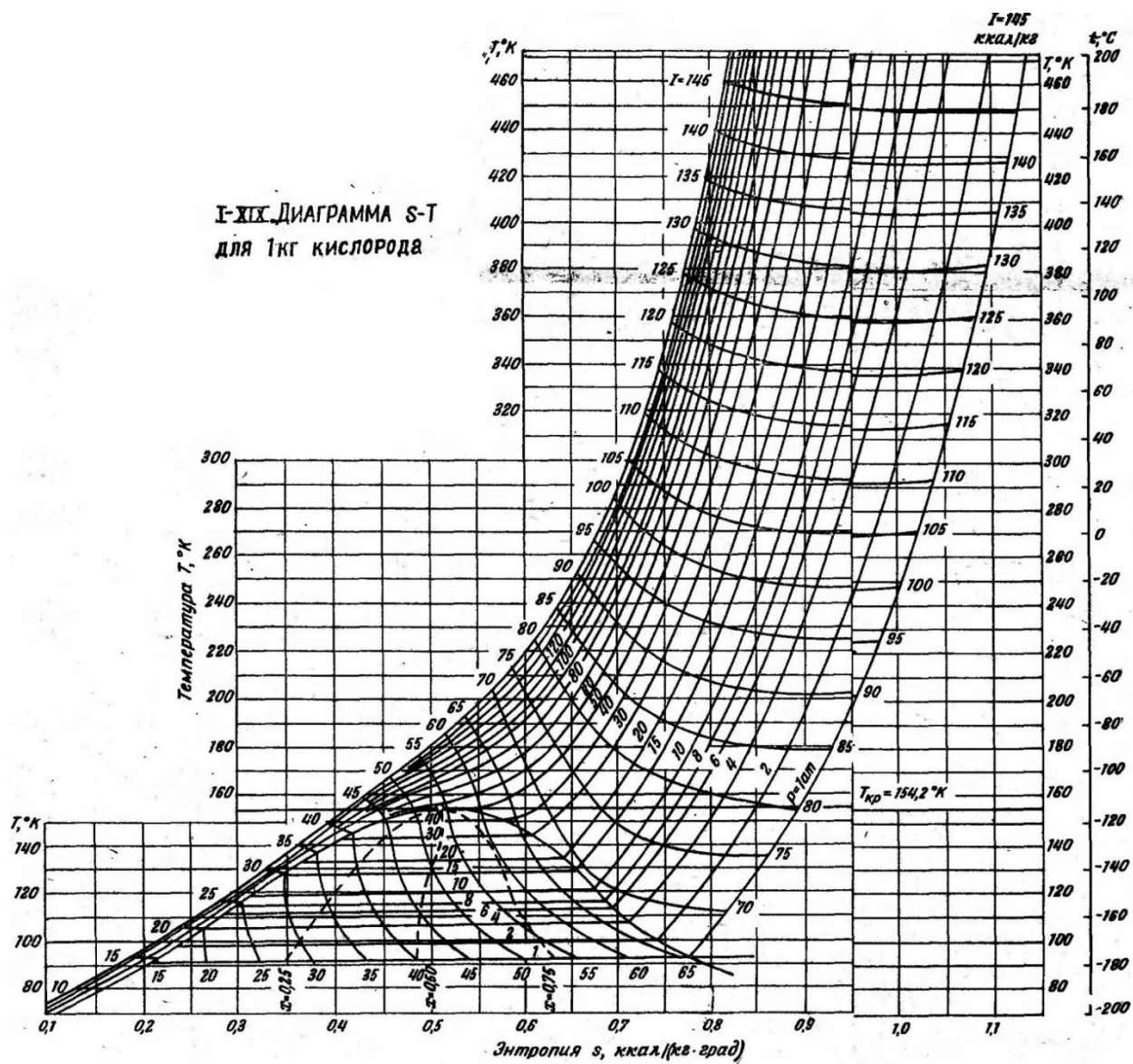


Рисунок 3.1 - Диаграмма  $T - S$  для кислорода.



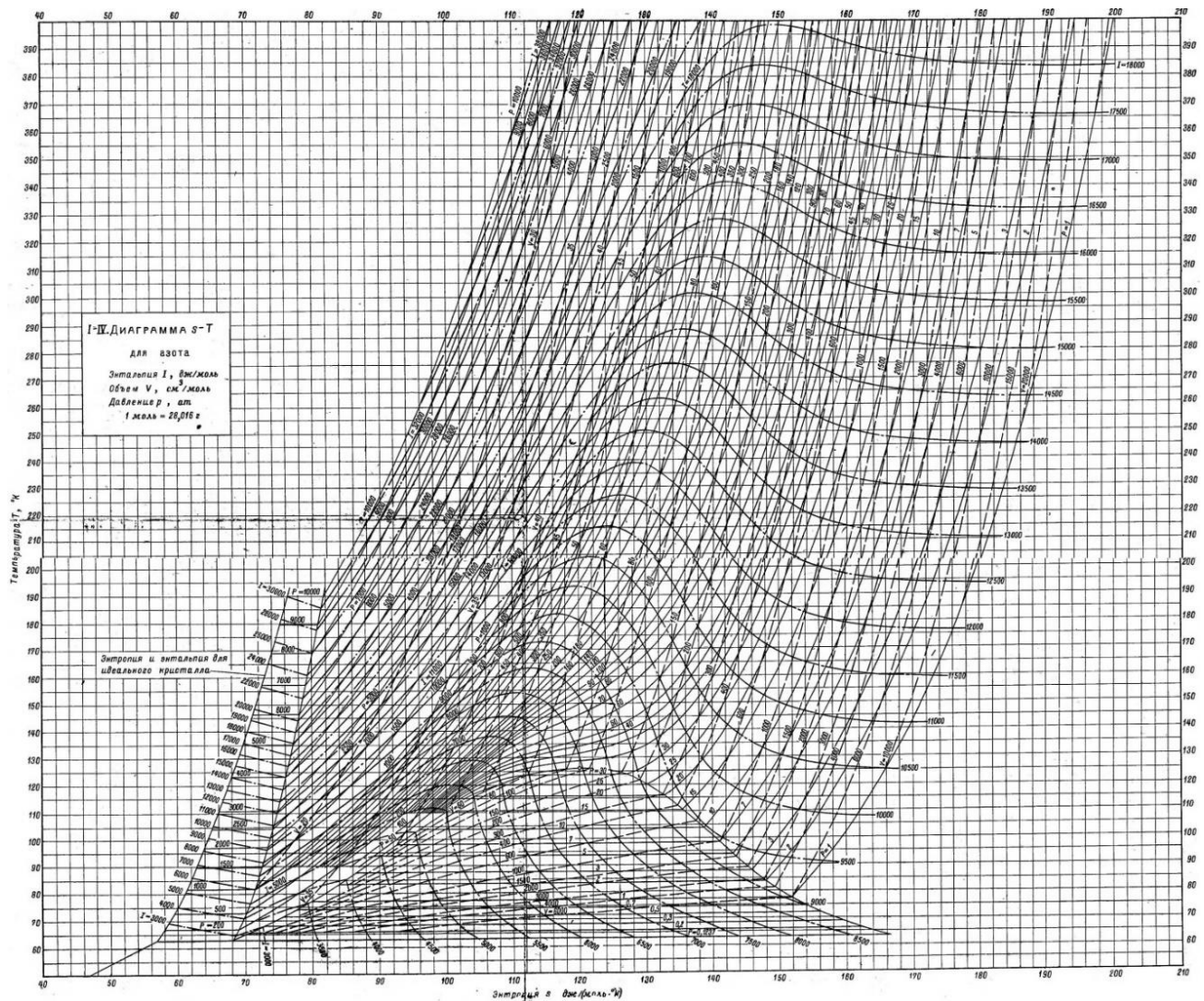


Рисунок 3.2 – Діаграма  $T - S$  для азоту.

Температура перед турбодетандером рівна 145 К і адіабатичний ККД турбодетандера  $\eta_{ад} = 0,8$ . За діаграмою  $T - S$  (рисунок 3.3) для повітря:

$$p_a = 0,95 \text{ МПа}; T_1 = 145 \text{ К}; i_1 = 345 \text{ кДж/кг};$$

$$p_a = 0,1 \text{ МПа}; T_2 = 95 \text{ К}; i_2 = 310 \text{ кДж/кг}.$$

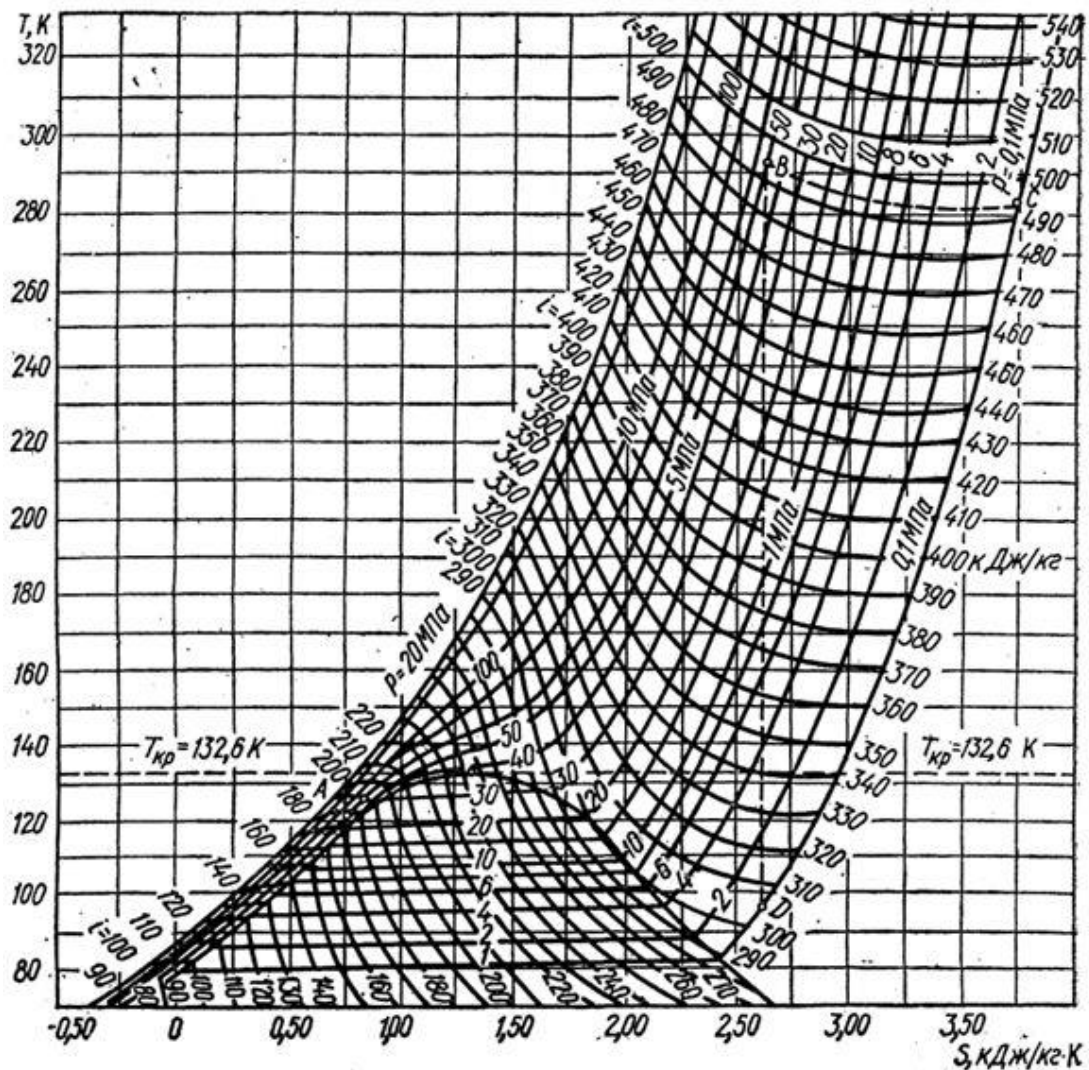


Рисунок 3.3 – Діаграма  $T - S$  для повітря.

Тоді кількість повітря, що йде в турбодетандер, можна визначити як:

$$M = Q_{х.ц} / (i_1 - i_2) \eta_{ад} = 260421,784 / (345 - 310) \cdot 0,8 = 5952,498 \text{ кг/год},$$

що складає 24,58% від Пзвор.

### 3.4 Конструктивні розрахунки технологічного обладнання

#### 3.4.1 Розрахунок нижньої ректифікаційної колони

*Вихідні дані*

Концентрація кисню, % об.:

У повітрі  $y^П = 20,95$ ; у кубовій рідині  $x^R = 38$ ; в азотній флегмі  $x^N = 0,5$ .

Крок інтегрування по вмісту азоту в рідині,  $dx = 0,5\%$ .

К.к.д. тарілки (ступінь досягнення рівноваги):  $\eta = 0,3$ .

## Розрахунок

Таблиця 3.4 – Дані для побудови робочої лінії

| х, вміст азоту в рідині, %           | у, вміст азоту в парі, %                |
|--------------------------------------|-----------------------------------------|
| $x_1 = 100 - x^R = 100 - 38 = 62$    | $y_1 = 100 - y^H = 100 - 20,95 = 79,05$ |
| $x_2 = 100 - x^N = 100 - 0,5 = 99,5$ | $y_2 = 99,6$                            |

Залежність рівноважного вмісту азоту у газовій фазі від його концентрації в рідкій фазі для тиску 6 атм надано в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5 – Дані для побудови рівноважної кривої (фрагмент)

|       |    |      |    |      |      |     |
|-------|----|------|----|------|------|-----|
| $x^*$ | 50 | 60   | 70 | 80   | 90   | 100 |
| $y^*$ | 75 | 83,5 | 89 | 92,5 | 96,2 | 100 |

Кількість теоретичних тарілок  $N$  визначається числовим інтегруванням виразу:

$$N = \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{y^* - y}$$

В цьому рівнянні  $y^*$  – рівноважна концентрація азоту (рівноважна лінія),  $y$  – практична концентрація азоту (робоча лінія).

Для отримання рівняння  $y^* = f(x^*)$  будемо відповідну точкову діаграму (рисунок 1), передбачаємо лінію тренда і апроксимуємо отриману криву рівнянням третього порядку (число цифр після коми дорівнює 7). На отриману діаграму наносимо також робочу лінію. Числове інтегрування реалізується в лімітах по  $x$ :

від  $x_1 = 62$  до  $x_2 = 99,5$  з кроком інтегрування  $dx = 0,5$ .

Кількість кроків  $n = 1 + (x_2 - x_1)/dx = 1 + (99,5 - 62)/0,5 = 76$ .

Ліміти інтегрування по  $y$  визначаються значеннями  $y_1$  і  $y_2$ , що розраховуються згідно рівняння робочої лінії, тобто визначаються лімітами по  $x$ . В такому разі крок інтегрування дорівнює :

$$dy = (y_2 - y_1)/(n - 1) = (99,6 - 79,05)/(76 - 1) = 0,256667$$

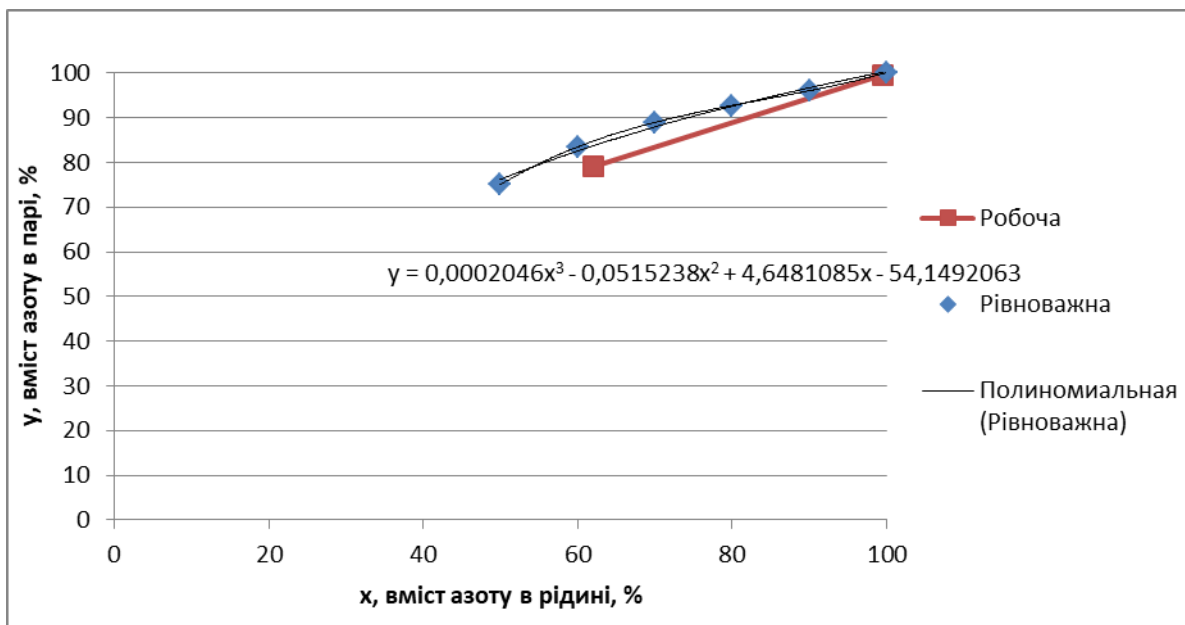


Рисунок 3.4 – Рівноважна крива та робоча лінія нижньої колони.

Таблиця 3.6 – Фрагмент програми розрахунку числа теоретичних тарілок

| № кроку                                               | $x_i; x_i^*$ | $y_i$    | $y_i^*$  | $N_i = \frac{dy}{(y_i^* - y_i)}$ |
|-------------------------------------------------------|--------------|----------|----------|----------------------------------|
| 1                                                     | 62           | 79,05000 | 84,73794 | 0,04817                          |
| 2                                                     | 62,5         | 79,32400 | 85,04390 | 0,04790                          |
| 3                                                     | 63           | 79,59800 | 85,34328 | 0,04769                          |
| ...                                                   | ...          | ....     | ...      | ...                              |
| 75                                                    | 99           | 99,32600 | 99,55195 | 1,21267                          |
| 76                                                    | 99,5         | 99,60000 | 99,78541 | 1,47782                          |
| Число теоретичних тарілок сума $N_i =$                |              |          |          | 14,3                             |
| Число дійсних тарілок з урахуванням к.к.д.<br>$N_d =$ |              |          |          | 47,65                            |
| Приймаємо число тарілок                               |              |          |          | 54                               |

Розрахунок діаметру нижньої ректифікаційної колони

Діаметр ректифікаційної колони визначається за формулою, м:

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot V}{\pi \cdot \omega}} = \sqrt{\frac{V}{0,785 \cdot \omega}},$$

де  $V$  – об’ємна витрата пари, яка підіймається в колоні,  $\text{м}^3/\text{год}$ ;

$\omega$  – лінійна швидкість пари, яка піднімається в колоні,  $\text{м}/\text{с}$ , приймаємо

$\omega=0,8 \text{ м}/\text{с}$ ;

Кількість пари, яка піднімається в нижній колоні, прийнята за даними таблиці 3.1 (взято кількість азотної флегми та рідкого азоту).

Розраховуємо діаметр верхньої колоні,  $\text{м}$ :

$$D = \sqrt{\frac{5850,044}{0,785 \cdot 0,8 \cdot 3600}} = 1,6 \text{ м.}$$

Приймаємо діаметр колоні зі стандартного ряду  $D = 1,6 \text{ м} = 1600 \text{ мм}$ .

Дійсна швидкість газу в колоні:

$$\omega = \frac{V}{0,785 \cdot D^2},$$
$$\omega = \frac{5850,044}{0,785 \cdot 3600 \cdot 1,6^2} = 0,809 \frac{\text{м}}{\text{с}}.$$

Оскільки дійсна швидкість газу знаходиться в межах  $0,3 - 0,9 \text{ м}/\text{с}$ , отже діаметр колоні прийнятий вірно.

Висоту колоні визначаємо по формулі:

$$H_{\text{заг.}} = H_{\text{Т}} + Z_{\text{В}} + Z_{\text{Н}},$$

де  $H_{\text{Т}}$  – висота тарілчастої частини колоні,  $\text{м}$ ;

$Z_{\text{В}}$  – висота сепараційного простору,  $\text{м}$ ;

$Z_{\text{Н}}$  – висота куба колоні,  $\text{м}$ .

Приймаємо:  $Z_{\text{В}} = 1000 \text{ мм} = 1,0 \text{ м}$ ,  $Z_{\text{Н}} = 2000 \text{ мм} = 2,0 \text{ м}$ .

Висоту тарілчастої частини колоні визначаємо по формулі:

$$H_{\text{Т}} = h_{\text{М.Т.}} \cdot (N_{\text{Д}} - 1),$$

де  $N_{\text{Д}}$  – дійсне число тарілок ( $N_{\text{Д}} = 42 \text{ шт.}$ );

$h_{\text{М.Т.}}$  – відстань між тарілками,  $\text{м}$  (приймаємо  $h_{\text{М.Т.}} = 140 \text{ мм}$ ).

$H_{\text{Т}} = 0,14 \cdot (42 - 1) = 5,74 \text{ м}$ ;

$$H_{\text{заг.}} = 5,74 + 1,0 + 2,0 = 8,74 \text{ м.}$$

### 3.4.2 Розрахунок верхньої ректифікаційної колони

Вихідні дані

Концентрації  $N_2$  в потоках, % об.:

продукту – кисню:  $x^K = 0,3$ ;

продукту азоту (газового) :  $y^A = 99,7$ ;

кубової рідини:  $x^R = 62$ ;

повітря:  $y^П = 79,05$ .

Середній ККД тарілки у верхній колоні:  $\text{ККД} = 0,35$ .

Кількість теоретичних тарілок  $N$  визначається числовим інтегруванням вище наведеного виразу за параметрами верхньої колони. Залежність рівноважного вмісту азоту у газовій фазі від його концентрації в рідкій фазі надано в таблиці 3.7.

Таблиця 3.7 – Довідкові дані для побудови рівноважної кривої для тиску до 1,5 атм

|       |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |
|-------|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|
| $x^*$ | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
| $y^*$ | 0 | 29 | 48 | 62 | 72 | 79 | 85 | 90 | 94 | 97 | 100 |

Для отримання рівняння  $y^* = f(x^*)$  побудовано відповідну діаграму (рисунок 2), передбачено лінію тренда і апроксимоване отриману криву рівнянням третього порядку.

Робоча лінія верхньої ректифікаційної колони складається з трьох відрізків, так як передбачається подача компонентів в трьох різних частинах колони.

Концентрація азоту у рідині в місці вводу повітря прийнята рівною  $x = 1,05 \cdot x^*$  (згідно таблиці 4 при  $y^П = 79,05$   $x^* = 50$ ; 1,05 – коефіцієнт

перерахунку). Тоді  $x = 1,05 \cdot 50 = 52,5$ . Концентрація азоту у парі над рідиною в місці вводу кубової рідини прийнята рівною  $y = 0,95 \cdot y^*$  (згідно з апроксимацією даних таблиці 4 при  $x^R = 62$ ;  $y^* = 86,527$ ; 0,95 – коефіцієнт перерахунку). Тоді  $y = 0,95 \cdot 86,527 = 82,2$ . Коефіцієнти перерахунку рівноважних концентрацій у робочі: 1,05 – при відомій концентрації у парі (газі), 0,95 – при відомій концентрації у рідині.

Таблиця 3.8 – Дані для побудови робочої лінії відгінної частини колони (нижче вводу повітря після турбодетандера)

| x           | y             |
|-------------|---------------|
| $x^K = 0,3$ | 0,5           |
| 52,5        | $y^H = 79,05$ |

Таблиця 3.9 – Дані для побудови робочої лінії концентраційної частини колони (нижче вводу кубової рідини)

| x          | y             |
|------------|---------------|
| 52,5       | $y^H = 79,05$ |
| $x^R = 62$ | 82,2          |

Таблиця 3.10 – Дані для побудови робочої лінії концентраційної частини колони (вище вводу кубової рідини)

| x          | y            |
|------------|--------------|
| $x^R = 62$ | 82,2         |
| 99,5       | $y^A = 99,7$ |

На отриману за даними таблиці 4 нанесено також робочу лінію (рисунок 3.5) за даними таблиць 3.8, 3.9, 3.10, що складається з трьох ділянок. Для кожної з ділянок робочої лінії додано лінію тренда і показано рівняння на діаграмі. Числове інтегрування реалізується в лімітах по  $x$  від  $x_1 = x^B = 0,3$  до  $x_2 = x^A = 99,5$ . На відміну від розрахунку нижньої колони задано спочатку кількість кроків 50 та розраховано крок по  $x$ :  $dx = (x_2 - x_1)/(50-1) = (99,5-0,3)/(50-1) = 2,02449$ . Такий підхід є більш гнучким і зручним. Ліміти інтегрування по  $y$  визначаються значеннями практичних концентрацій азоту у газовій суміші згідно таблиць 5, 6, 7, які, в свою чергу, визначаються лімітами по  $x$  – концентраціями азоту у рідкій фазі.

У даному випадку крок інтегрування:  $dy = (99,7-0,5)/(50-1)=2,02449$ . Оскільки робоча лінія складається з трьох ділянок, то розрахунок  $y_i$  необхідно послідовно вести за трьома отриманими рівняннями  $y_i = A_i \cdot x + B_i$

Кількість дійсних тарілок, одиниць:  $N_d = \sum N_i / \text{ККД}$ .

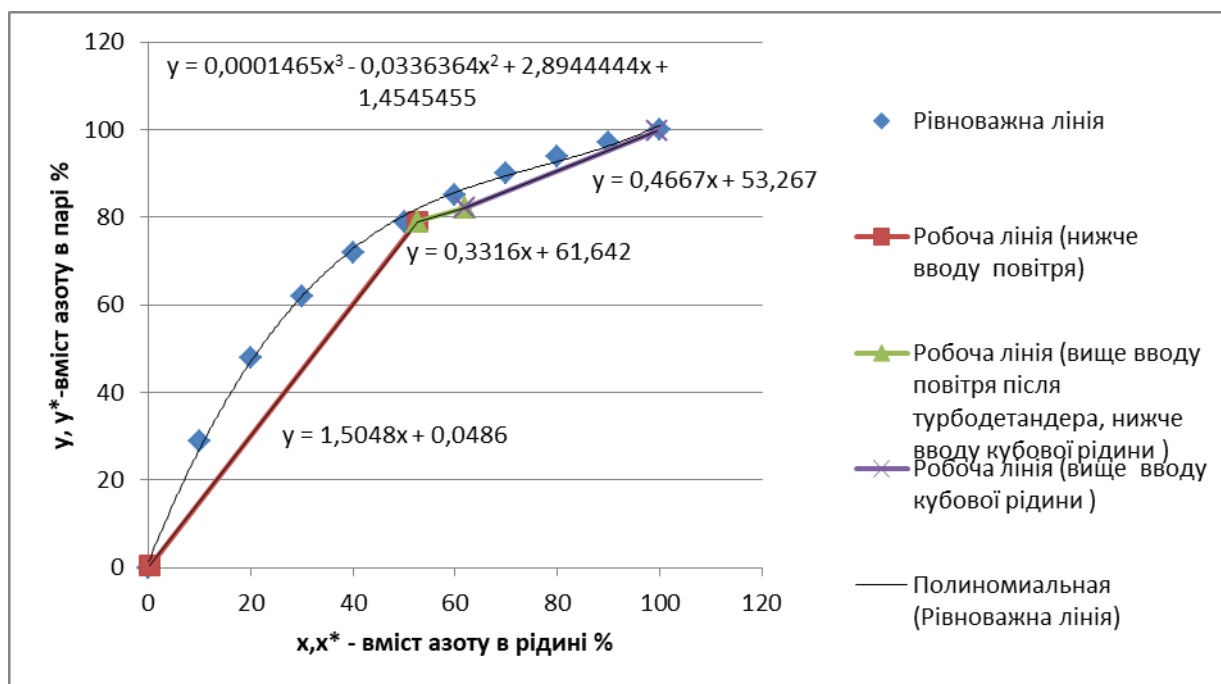


Рисунок 3.5 – Рівноважна крива та робочі лінії верхньої колони.



У таблиці 3.11 надано фрагмент числового інтегрування з даними для трьох ділянок ректифікації.

Таблиця 3.11 – Фрагмент програми розрахунку числа теоретичних тарілок

| №<br>Кроку                                         | $x_i; x_i^*$ | $y_i$       | $y_i^*$     | $N_i = dy / (y_i^* - y_i)$ |
|----------------------------------------------------|--------------|-------------|-------------|----------------------------|
| 1                                                  | 0,3          | 0,50004     | 2,3198555   | 1,112469806                |
| 2                                                  | 2,324489796  | 3,546492245 | 8,002746011 | 0,454303077                |
| 3                                                  | 4,348979592  | 6,59294449  | 13,41828927 | 0,296613557                |
| 4                                                  | 6,373469388  | 9,639396735 | 18,57377878 | 0,226595391                |
| 5                                                  | 8,397959184  | 12,68584898 | 23,47650802 | 0,187615028                |
| ...                                                | ....         | ...         | ...         | ...                        |
| 26                                                 | 50,9122449   | 76,66134612 | 80,96298    | 0,470632754                |
| 27                                                 | 52,93673469  | 79,70779837 | 82,15023754 | 0,828880333                |
| 28                                                 | 54,96122449  | 79,86714204 | 83,25248519 | 0,598016126                |
| 29                                                 | 56,98571429  | 80,53846286 | 84,27701644 | 0,541516859                |
| ...                                                | ....         | ...         | ...         | ...                        |
| 31                                                 | 61,03469388  | 81,88110449 | 86,12210373 | 0,477361508                |
| 32                                                 | 63,05918367  | 82,55242531 | 86,95724676 | 0,459607686                |
| 33                                                 | 65,08367347  | 83,64155041 | 87,74384736 | 0,493501523                |
| 34                                                 | 67,10816327  | 84,5863798  | 88,48919904 | 0,51872497                 |
| ...                                                | ....         | ...         | ...         | ...                        |
| 48                                                 | 95,45102041  | 97,81399122 | 98,67734218 | 2,344921022                |
| 49                                                 | 97,4755102   | 98,75882061 | 99,67917929 | 2,199674806                |
| 50                                                 | 99,5         | 99,70365    | 100,7564634 | 1,922933181                |
| Число теоретичних тарілок сума $N_i =$             |              |             |             | 32,55                      |
| Число дійсних тарілок з урахуванням к.к.д. $N_d =$ |              |             |             | 93                         |
| Приймаємо число тарілок                            |              |             |             | 100                        |

Перевищення 100% рівноважної концентрації  $y_i^*$  на 50-ому кроці пояснюється недостатньо високим рівнем апроксимації вихідних даних.

На практиці число тарілок ректифікаційних колон залежить від необхідної чистоти продуктів розділення. Нижня колона вказаного вище підприємства має 54 тарілки, а верхня – 100. Велике значення в розрахунках кількості тарілок має величина кінетичного фактору ККД, яка залежить від технологічного режиму і конструктивних параметрів колони і може змінюватись на 25-35%. Розрахунок верхньої колони без подачі повітря спрощується: відсутня перша ділянка робочої лінії. В сучасних схемах це реалізується або подачею всього повітря у нижню колону, або викидом частини повітря після турбодетандеру.

Розрахунок діаметру верхньої ректифікаційної колони

Діаметр ректифікаційної колони визначається за формулою, м:

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot V}{\pi \cdot \omega}} = \sqrt{\frac{V}{0,785 \cdot \omega}},$$

де  $V$  – об’ємна витрата пари, яка підіймається в колоні,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;

$\omega$  – лінійна швидкість пари, яка піднімається в колоні,  $\text{м}/\text{с}$ , приймаємо  $\omega = 0,8 \text{ м}/\text{с}$ .

Кількість пари, яка піднімається в верхній колоні, надано в таблиці 3.2 ( $14890,97 \text{ м}^3/\text{год}$  – витрата газоподібного азоту, що виходить із колони).

Розраховуємо діаметр верхньої колони, м:

$$D = \sqrt{\frac{14890,97}{0,785 \cdot 0,8 \cdot 3600}} = 2,566 \text{ м.}$$

Приймаємо діаметр колони зі стандартного ряду  $D = 2,6 \text{ м} = 2600 \text{ мм}$ .

Дійсна швидкість газу в колоні:

$$\omega = \frac{V}{0,785 \cdot D^2},$$

$$\omega = \frac{14890,97}{0,785 \cdot 3600 \cdot 2,6^2} = 0,779 \frac{\text{м}}{\text{с}}.$$

Оскільки дійсна швидкість газу знаходиться в межах 0,3 – 0,9 м/с, отже діаметр колони прийнятий вірно.

Висоту колони визначаємо по формулі:

$$H_{\text{заг.}} = H_T + Z_B + Z_H,$$

де  $H_T$  – висота тарілчастої частини колони, м;

$Z_B$  – висота сепараційного простору, м;

$Z_H$  – висота куба колони, м.

Приймаємо :  $Z_B = 1000 \text{ мм} = 1,0 \text{ м}$ ;  $Z_H = 2000 \text{ мм} = 2,0 \text{ м}$ .

Висоту тарілчастої частини колони визначаємо по формулі:

$$H_T = h_{\text{м.т.}} \cdot (N_D - 1),$$

де  $N_D$  – дійсне число тарілок ( $N_D = 66$  шт.);

$h_{\text{м.т.}}$  – відстань між тарілками, м (приймаємо  $h_{\text{м.т.}} = 100 \text{ мм}$ ).

$$H_T = 0,1 \cdot (66 - 1) = 6,5 \text{ м};$$

$$H_{\text{заг.}} = 6,5 + 1,0 + 2,0 = 9,5 \text{ м}.$$

### 3.4.3 Розрахунок основного конденсатора

Тепловий баланс конденсатора розраховуємо за формулою:

$$G_{\text{O}_2} \cdot (i_{\text{O}_2}^{\text{П}} - i_{\text{O}_2}^{\text{Р}}) = G_{\text{N}_2} \cdot (i_{\text{N}_2}^{\text{П}} - i_{\text{N}_2}^{\text{Р}}),$$

де  $G_{\text{O}_2}$  – витрата рідкого кисню, що надходить в конденсатор, кг/год;

$G_{\text{N}_2}$  – витрата газоподібного азоту, що надходить в конденсатор, кг/год;

$i_{\text{O}_2}^{\text{П}}$  та  $i_{\text{O}_2}^{\text{Р}}$  – ентальпія газоподібного і рідкого кисню відповідно, кДж/кг;

$i_{\text{N}_2}^{\text{П}}$  та  $i_{\text{N}_2}^{\text{Р}}$  – ентальпія газоподібного і рідкого азоту відповідно, кДж/кг.

Для кисню:  $i_{O_2}^{\Pi}=284,24$ ;  $i_{O_2}^P=75,24$

Для азоту:  $i_{N_2}^{\Pi}=321,428$  кДж/кг;  $i_{N_2}^P=164,285$  кДж/кг.

Підставимо дані у рівняння з перерахунком об'ємних витрат на масові:

для  $O_2$  :  $Q = 3975,015 \cdot (32/22,4) \cdot (284,24 - 75,24) / 1000 = 1186,83$  МДж;

для  $N_2$  :  $Q = 5600,044 \cdot (28/22,4) \cdot ((321,428 - 164,285) / 1000) = 1100,01$  МДж.

За отриманими даними робимо висновок про достатню кількість холоду з боку киплячого кисню для зрідження газоподібного азоту. Температура конденсації азоту при абсолютному тиску 0,6 МПа ( $6 \text{ кгс/см}^2$ ) буде рівна  $T_A = 96 \text{ К}$ . Різниця температур між киснем і азотом  $\Delta T = 5 \text{ К}$ .

Площа теплообмінної поверхні конденсатора визначається із формули:

$$Q = F \cdot k \cdot \Delta T,$$

де  $k$  – коефіцієнт теплопередачі, кДж/( $\text{м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{град}$ ).

$$F = Q / (k \cdot \Delta T) = 1186,83 \cdot 1000 / (381 \cdot 5) = 623 \text{ м}^2$$

Отже необхідна площа теплообмінної поверхні складає  $623 \text{ м}^2$ .

## **4 РОЗДІЛЕННЯ ПОВІТРЯ: СХЕМА ВИСОКОГО ТИСКУ**

### **4.1 Опис технологічної схеми установки**

Цикл високого тиску з використанням фреонового охолодження, турбодетандування і дроселювання представлено на рисунку 4.1.

Якщо порівняти холодильні цикли високого тиску, то даний цикл має суттєві переваги. Це, в першу чергу, використання фреонової холодильної установки і турбодетандера. При цьому даний цикл має велику холодопродуктивність і, як наслідок, зріджується більш висока частка повітря, при цьому збільшується продуктивність по продуктам розділення і можливість одержання рідких продуктів.

В порівнянні зі схемою низького тиску, описаної в розділі 3, даний цикл має і недоліки. В основному це недоліки притаманні всім схемам високого тиску. По перше, це великі енерговитрати, забруднення повітря машинним маслом, як наслідок можливість вибуху в середовищі кисню при певних умовах. Використання високих тисків (17,0-20,0 МПа) само по собі являється вибухонебезпечним фактором. При використанні компресорів високих тисків необхідне використання охолоджуючої води, яка потребує очищення від солей твердості, що включає додаткові витрати.

Стиснення повітря від 1 атм до 200 атм при його початковій температурі 308 К (35 °С) відбувається в багатоступінчастому компресорі 2, де передбачено охолодження стиснутого повітря між ступенями. Після цього проходить ізобарне охолодження потоку повітря в теплообміннику зріджувачі 4 до температури 283 К (10 °С). Потім повітря проходить вологовідділювач (сепаратор) 5 та блок очищення 6. Після чого повітря розділяється на два потоки: один, в кількості 46% направляється в основний теплообмінник 7, де ізобарно охолоджуються до температури 112,4 К (мінус 160,6 °С). Потім дроселюється вентелем-дроселем 11, тобто проходить ізоентальпійне розширення повітря до тиску 6,8 атм. Другий потік направляється у теплообмінник 8 фреонової холодильної машини 9,

де ізобарно охолоджується до температури 248 К (мінус 25 °С). Розширення повітря до тиску 6,8 атм відбувається у турбодетандері 10. Потім дросельний і детандерний потоки з'єднуються і під однаковим тиском 6,8 атм поступають в нижню колону 12н на ректифікацію.

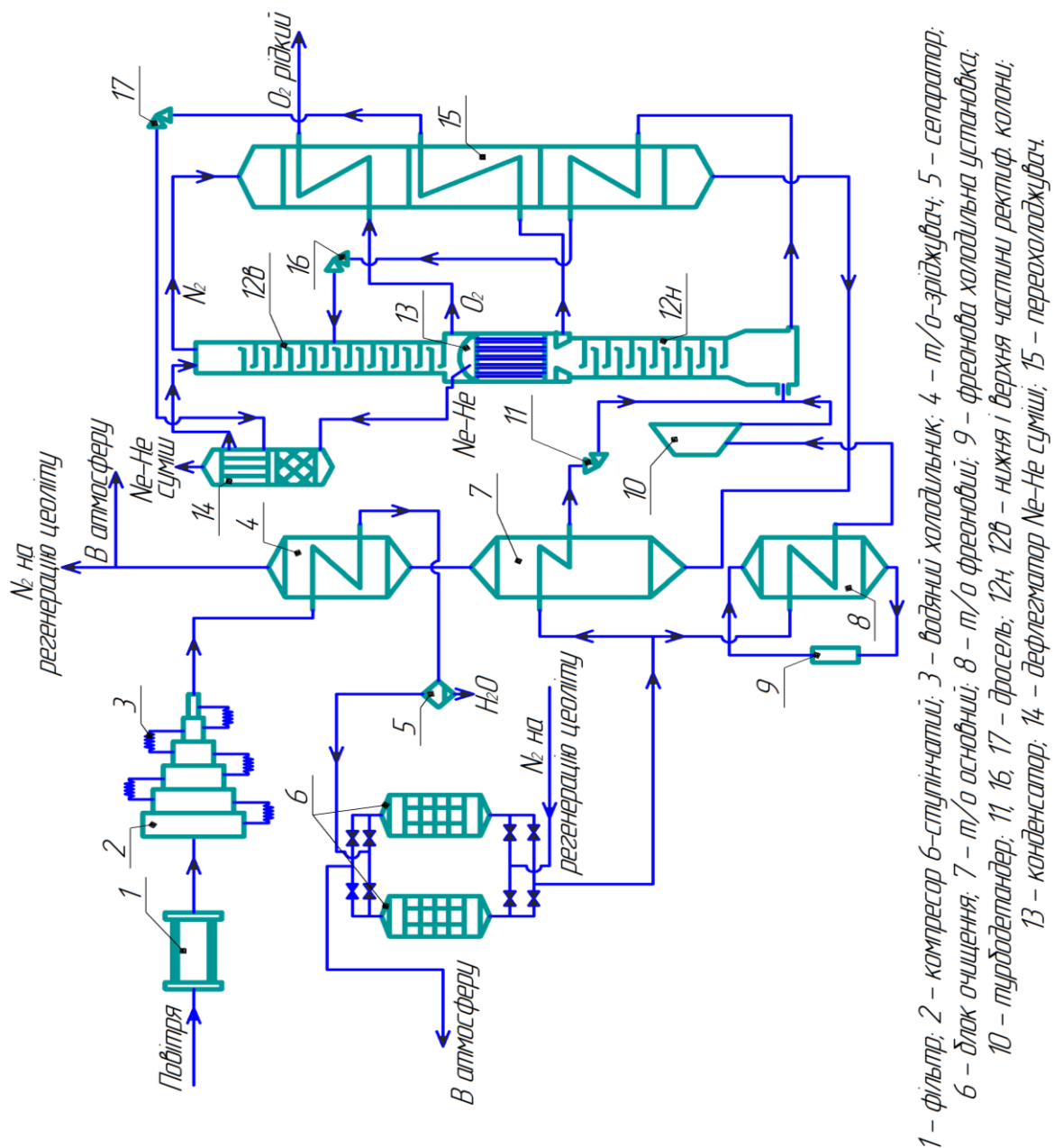


Рисунок 4.1 – Схема установки розділення повітря високого тиску з дроселюванням і детандуванням.

В нижній колоні відбувається попереднє розділення повітря на збагачену до 30% по кисню кубову рідину та азот газоподібний з вмістом 0,0002% кисню. Кубова рідина відбирається із нижньої колоні та проходить переохолоджувач 15, де переохолоджується до мінус 176 °С і дроселюється в регулюючому вентилі 16 до  $P = 0,16$  МПа, далі подається на 36 тарілку верхньої колоні 12в.

Азотна флегма із карманів конденсатора 13 поступає в переохолоджувач 15, охолоджується до  $T =$  мінус 186 °С та дроселюється в регулюючому вентилі 17 до  $P = 0,16$  МПа, поступає в міжтрубний простір дефлегматора неоно-гелевої суміші 14, звідки у рідкому стані подається у верхню колону 12в на зрошення.

Неоно-гелева суміш, що збирається під кришкою основного конденсатора 13 відводиться в трубний простір дефлегматора 14, в якому в міжтрубному просторі конденсується азот.

В верхній колоні 12в відбувається остаточне розділення повітря на газоподібний азот з концентрацією 99,9998% та газоподібний кисень з концентрацією 99,7%. Кисень  $O_2$  відбирається з міжтрубного простору конденсатора 13, охолоджується в переохолоджувачі 15 до мінус 183 °С та зливається в ємності. Газоподібний азот з верхньої колоні проходить переохолоджувач 15, де нагрівається до мінус 174 °С і направляється в основний теплообмінник 7, там нагрівається до мінус 7 °С. Азот поступає в міжтрубний простір теплообмінника-зріджувача 4, підігрівається до температури 37 °С, а потім ділиться на 2 потоки. Одна його частина викидається в атмосферу. Друга його частина направляється для регенерації цеоліта в установках очищення повітря, а потім викидається в атмосферу.

## 4.2 Матеріальний баланс установки

Базується на даних установки Кж2 Київського кисневого заводу (на жаль, ліквідований у 2015 р.).

Вихідні дані:

продуктивність установки по рідкому кисню, кг/год:  $KГ=2150$ ;

концентрація азоту в додатковій азотній флегмі, частки:  $ААЖД=0,999998$ ;

концентрація азоту в газоподібному азоті (крім азоту для регулювання), частки:  $ААЖГ=0,999998$ ;

концентрація азоту в азоті для регулювання ректифікації, частки:  $ААРЕГ=0,997$ ;

концентрація кисню в газоподібному кисні, частки:  $ККГ=0,997$ ;

концентрація аргону в рідкому аргоні в перерахунку на газ, частки:  $АРАРЖ=0,999$ .

Склад повітря, частки:

- кисень  $КВ=0,2095$ ;

- азот  $АВ=0,7812$ ;

- аргон  $АРВ=0,0093$ .

Концентрація кисню в сирому аргоні, частки:  $КАРС=0,02$ ;

концентрація азоту в сирому аргоні, частки:  $ААРС=0,02$ ;

концентрація аргону в сирому аргоні, частки:  $АРАРС=0,96$ .

Співвідношення витрат газоподібного азоту в атмосферу в  $м^3/год$  до продуктивності установки по рідкому кисню в  $м^3/год$ :  $X=3$ .

### Алгоритм розрахунку

Продуктивність установки по рідкому кисню (в перерахунку на газову фазу),  $м^3/год$ :  $КГВ=KГ/32\cdot22,4=1505$ .

Газоподібний азот в атмосферу,  $м^3/год$ :  $АГ=X\cdotКГВ=4515$ .

Азот в блок цеолітної очистки,  $м^3/год$ :  $АБЦО=0,255\cdotАГ=1151,325$ .



Азот в блок аргонної очистки, м<sup>3</sup>/год:  $АБАО=0,022 \cdot АГ=99,33$ .

Азот для регулювання ректифікації, м<sup>3</sup>/год:  $АРЕГ=0,017 \cdot АГ=76,755$ .

Кисень для регулювання ректифікації, м<sup>3</sup>/год:  $РЕГ=0,017 \cdot АГ=76,755$ .

Аргон рідкий в перерахунку на газ, м<sup>3</sup>/год:  $АРЖ=0,013 \cdot АГ=58,695$ .

Сирий газоподібний аргон в газгольдер, м<sup>3</sup>/год:  $РС=0,015 \cdot АГ=67,725$ .

Концентрація кисню в рідкому і газоподібному азоту (крім азоту для регулювання ректифікації), частки:  $КАЖГ=1-ААЖГ=0,000002$ .

Концентрація кисню в азоті для регулювання ректифікації, частки:

$КАРЕГ=1-ААРЕГ=0,003$ .

Концентрація азоту в газоподібному кисні, частки:

$АКГ=1-ККГ=0,003$ .

Концентрація азоту в рідкому аргоні в перерахунку на газ, частки:

$ААРЖ=1-АРАРЖ=0,001$ .

Втрати аргону, кисню, азоту відповідно при отриманні рідкого аргону з сирого газоподібного, м<sup>3</sup>/год:

- аргону  $П1=АРС \cdot АРАРС-АРЖ \cdot АРАРЖ=6,380$ ;

- кисню  $П2=АРС \cdot КАРС=1,355$ ;

- азоту  $П3=АРС \cdot ААРС+АРЖ \cdot ААРЖ=1,413$ .

Розрахуємо густини газоподібних речовин при н. у. відповідно, кг/м<sup>3</sup>:

- азоту  $РОА=28,016/22,4=1,250714$ ;

- кисню  $РОК=32/22,4=1,428571$ ;

- аргону  $РАР=39,96/22,4=1,783929$ ;

- повітря  $РОВ=28,918/22,4=1,290982$ .

Вміст кисню в продуктах, м<sup>3</sup>/год:

$КП=(АГ+АБЦО+АБАО) \cdot КАЖГ+КГ \cdot ККГ/РОК=1500,497$ .

Вміст азоту в продуктах, м<sup>3</sup>/год:

$АП=(АГ+АБЦО+АБАО) \cdot ААЖГ+КГ \cdot АКГ/РОК+АРЖ \cdot ААРЖ=5770,217$ .

Вміст аргону в продуктах, м<sup>3</sup>/год:

$$APП = APЖ \cdot APAPЖ = 58,636.$$

Об'єм повітря на розділення (без урахування втрат), м<sup>3</sup>/год:

$$OP = KP + AP + APП = 7329,350.$$

Маса повітря на розділення, кг/год :

$$MP = KP \cdot POК + AP \cdot POA + APП \cdot PAP = 9465,062.$$

Об'єм повітря на розділення з урахуванням втрат, м<sup>3</sup>/год:

$$OPB = OP / 0,97 = 7556,031.$$

Маса повітря на розділення з урахуванням втрат, кг/год:

$$MPB = OPB \cdot POB = 9754,701.$$

Об'єм втрат, м<sup>3</sup>/год:  $OB = OPB - OP = 226,681.$

Маса втрат, кг/год:  $MB = MPB - MP = 289,639.$

Об'єм втрат азоту, м<sup>3</sup>/год:  $PA = OPB \cdot AB - AP = 132,554;$

Маса втрат азоту, кг/год:  $MPA = PA \cdot POA = 165,787.$

Об'єм втрат кисню, м<sup>3</sup>/год:  $PK = OPB \cdot KB - KP = 82,492.$

Маса втрат кисню, кг/год:  $MPK = PK \cdot POК = 117,846.$

Об'єм втрат аргону, м<sup>3</sup>/год:  $PAP = OPB \cdot APB - APП = 11,635.$

Маса втрат аргону, кг/год:  $MPAP = PAP \cdot PAP = 20,756.$

Загальний об'єм втрат, м<sup>3</sup>/год:  $ZOП = PA + PK + PAP = 226,681.$

Загальна маса втрат, кг/год:  $MZOП = MPA + MPK + MPAP = 304,389.$

Втрати азоту в атмосферу, м<sup>3</sup>/год:  $ПАА = PA - APЕГ - ПЗ = 54,386.$

Маса втрат азоту в атмосферу, кг/год:  $MPAA = ПАА \cdot POA = 68,021.$

Втрати кисню в атмосферу, м<sup>3</sup>/год:

$$PKA = PK - KPEГ - П2 = 4,382.$$

Маса втрат кисню в атмосферу, кг/год:  $MPKA = PKA \cdot POК = 6,261.$

Втрати аргону при ректифікації, м<sup>3</sup>/год:  $ПАРР = PAP - П1 = 5,255.$

Маса втрат аргону при ректифікації, кг/год:

$$MPAPР = ПАРР \cdot PAP = 9,374.$$

Розрахунок допоміжних величин, що входять до матеріального балансу таблиці 4.1 та таблиці 4.2

Маса повітря на розділення з урахуванням втрат, кг/год:

$$C = \text{ОПВ} \cdot (\text{КВ} \cdot \text{РОК} + \text{АВ} \cdot \text{РОА} + \text{АРВ} \cdot \text{РАР}) = 9769,451.$$

Загальний відсоток повітря, що поступає на розділення, %:

$$C\% = (\text{ОПВ} \cdot (\text{КВ} \cdot \text{РОК} + \text{АВ} \cdot \text{РОА} + \text{АРВ} \cdot \text{РАР})) / C \cdot 100 = 100.$$

Після цього заповнюємо таблицю матеріального балансу приходу.

Таблиця 4.1 – Матеріальний баланс установки (прихід)

| Прихід         |                     |         |             |       |
|----------------|---------------------|---------|-------------|-------|
| Компоненти     | м <sup>3</sup> /год | %об.    | кг/год      | %мас. |
| Повітря в т.ч. | ОПВ                 |         | С           |       |
| - кисень       | ОПВ·КВ              | КВ·100  | ОПВ·КВ·РОК  |       |
| - азот         | ОПВ·АВ              | АВ·100  | ОПВ·АВ·РОА  |       |
| - аргон        | ОПВ·АРВ             | АРВ·100 | ОПВ·АРВ·РАР |       |
| Всього         | ОПВ                 | Σ       | С           | Σ     |

Таблиця 4.2 – Матеріальний баланс установки  
(контрольний розрахунок)

| Прихід          |                     |       |          |        |
|-----------------|---------------------|-------|----------|--------|
| Компоненти      | м <sup>3</sup> /год | %об.  | кг/год   | %мас.  |
| Повітря в т.ч.: | 7556,031            | 100   | 9769,451 | 100,00 |
| - кисень        | 1582,9885           | 20,95 | 2261,412 | 23,15  |
| - азот          | 5902,7714           | 78,12 | 7382,681 | 75,57  |
| - аргон         | 70,2711             | 0,93  | 125,359  | 1,28   |
| Всього          | 7556,0310           | 100   | 9769,451 | 100,00 |

Далі наводимо розрахунок величин, що входять в матбаланс таблиці 4.3 і таблиці 4.4.

Об'єм рідкого кисню, отриманого при розділенні повітря, м<sup>3</sup>/год:

$$S1 = \text{КП} + \text{КП} \cdot \text{АКГ} / \text{ККГ} = 1505,012.$$

Маса рідкого кисню, отриманого при розділенні повітря, кг/год:

$$M1 = \text{РОА} \cdot \text{КП} \cdot \text{АКГ} / \text{ККГ} + \text{КП} \cdot \text{РОК} = 2149,213.$$

Маса рідкого аргону, отриманого при розділенні повітря, кг/год:

$$M2 = \text{АРП} \cdot (\text{ААРЖ} \cdot \text{РОА} + \text{АРАРЖ} \cdot \text{РАР}) = 104,572.$$

Маса азоту в атмосферу, утвореного в результаті розділення повітря, кг/год:

$$M3 = \text{АГ} \cdot (\text{ААЖГ} \cdot \text{РОА} + \text{КАЖГ} \cdot \text{РОК}) = 5646,977.$$

Маса азоту в блок цеолітної очистки, кг/год:

$$M4 = \text{АБЦО} \cdot (\text{ААЖГ} \cdot \text{РОА} + \text{КАЖГ} \cdot \text{РОК}) = 1439,979.$$

Маса азоту в блок аргонної очистки, кг/год:

$$M5 = \text{АБАО} \cdot (\text{ААЖГ} \cdot \text{РОА} + \text{КАЖГ} \cdot \text{РОК}) = 124,233.$$

Об'ємний відсоток втрат азоту в атмосферу, %об:

$$V1 = \text{АРЕГ} / \text{ПА} \cdot 100 + \text{ПЗ} / \text{ПА} \cdot 100 + \text{ПАА} / \text{ПА} \cdot 100 = 100.$$

Масовий відсоток втрат азоту, %мас:

$$\%M1 = \text{АРЕГ} \cdot \text{РОА} / \text{МПА} \cdot 100 + \text{ПЗ} \cdot \text{РОА} / \text{МПА} \cdot 100 + \text{ПАА} \cdot \text{РОА} / \text{МПА} \cdot 100.$$

Об'ємний відсоток втрат кисню, %:

$$V2 = \text{КРЕГ} / \text{ПК} \cdot 100 + \text{П2} / \text{ПК} \cdot 100 + \text{ПКА} / \text{ПК} \cdot 100 = 100.$$

Масовий відсоток втрат кисню, %:

$$\%M2 = \text{КРЕГ} \cdot \text{РОК} / \text{МПК} \cdot 100 + \text{П2} \cdot \text{РОК} / \text{МПК} \cdot 100 + \text{МПКА} / \text{МПК} \cdot 100.$$

Об'ємний відсоток втрат аргону, %:

$$V3 = \text{ПАРР} / \text{ПАР} \cdot 100 + \text{П1} / \text{ПАР} \cdot 100 = 100$$

Масовий відсоток втрат аргону, %:

$$\%M3 = \text{МПАРР} / \text{МПАР} \cdot 100 + \text{П1} \cdot \text{РАР} / \text{МПАР} \cdot 100 = 100.$$

Загальний об'єм втрат, м<sup>3</sup>/год:  $V = \text{ПА} + \text{ПК} + \text{ПАР} = 226,681.$

Маса втрат, кг/год:  $M6 = \text{МПА} + \text{МПК} + \text{МПАР} = 304,389.$

Сумарний об'єм витрат:  $C1 = S1 + \text{АРП} + \text{АГ} + \text{АБЦО} + \text{АБАО} + V = 7556,0.$

Сумарна маса витрат, кг/год:  $M = M1 + M2 + M3 + M4 + M5 + M6 = 9769,363.$

Після цього заповнити таблицю матеріального балансу по витратам.

Таблиця 4.3 – Матеріальний баланс установки (витрати)

| Компоненти                   | м <sup>3</sup> /год | %об.         | кг/год         | %мас. |
|------------------------------|---------------------|--------------|----------------|-------|
| Рідкий кисень<br>в т.ч.:     | S1                  | S1/C1·100    | M1             |       |
| - азот                       | КП·АКГ/ККГ          | АКГ·100      | РОА·КП·АКГ/ККГ |       |
| - кисень                     | КП                  | ККГ·100      | КП·РОК         |       |
| Рідкий аргон<br>в т.ч.:      | АРП                 | АРП/C1·100   | M2             |       |
| - азот                       | АРП·ААРЖ            | ААРЖ·100     | АРП·ААРЖ·РОА   |       |
| - аргон                      | АРП·АРАРЖ           | АРАРЖ·100    | АРП·АРАРЖ·РАР  |       |
| Азот в атмосф. в<br>т.ч      | АГ                  | АГ/C1·100    | M3             |       |
| - азот                       | АГ·ААЖГ             | ААЖГ·100     | АГ·ААЖГ·РОА    |       |
| - кисень                     | АГ·КАЖГ             | КАЖГ·100     | АГ·КАЖГ·РОК    |       |
| Азот в Б.Ц.О.<br>в т.ч.:     | АБЦО                | АБЦО/C1·100  | M4             |       |
| - азот                       | АБЦО·ААЖГ           | ААЖГ·100     | АБЦО·ААЖГ·РОА  |       |
| - кисень                     | АБЦО·КАЖГ           | КАЖГ·100     | АБЦО·КАЖГ·РОК  |       |
| Азот в БАОВ т.ч.             | АБАО                | АБАО/C1·100  | M5             |       |
| - азот                       | АБАО·ААЖГ           | ААЖГ·100     | АБАО·ААЖГ·РОА  |       |
| - кисень                     | АБАО·КАЖГ           | КАЖГ·100     | АБАО·КАЖГ·РОК  |       |
| Втрати                       | В                   | V/C1·100     | M6             |       |
| - азот в т.ч.:               | ПА                  | V1           | МПА            | %M1   |
| - з азотом і кисн.<br>регул. | АРЕГ                | АРЕГ/ПА·100  | АРЕГ·РОА       |       |
| - при отрим.<br>чист. аргону | ПЗ                  | ПЗ/ПА·100    | ПЗ·РОА         |       |
| - втрати в<br>атмосферу      | ПАА                 | ПАА/ПА·100   | ПАА·РОА        |       |
| - кисень в т.ч.              | ПК                  | V2           | МПК            | %M2   |
| -з азотом і<br>кисн. регул.  | КРЕГ                | КРЕГ/ПК·100  | КРЕГ·РОК       |       |
| - при отрим.<br>чист. аргону | П2                  | П2/ПК·100    | П2·РОК         |       |
| - втрати в<br>атмосферу      | ПКА                 | ПКА/ПК·100   | МПКА           |       |
| - аргон в т.ч.:              | ПАР                 | V3           | МПАР           | %M3   |
| -при ректиф.<br>повітря      | ПАРР                | ПАРР/ПАР·100 | МПАРР          |       |
| -при отрим.<br>чистого аргон | П1                  | П1/ПАР·00    | П1·РАР         |       |
| Всього                       | C1                  | %V           | M              |       |

Таблиця 4. 4 – Матеріальний баланс установки (витрати)

| Витрати                     |                     |           |           |           |
|-----------------------------|---------------------|-----------|-----------|-----------|
| Компоненти                  | м <sup>3</sup> /год | %об.      | кг/год    | %мас.     |
| 1                           | 2                   | 3         | 4         | 5         |
| Рідкий кисень в т.ч.:       | 1505,0116           | 19,918142 | 2149,2135 | 21,999525 |
| - азот                      | 4,5150347           | 0,3       | 5,6470184 | 0,2627481 |
| - кисень                    | 1500,4965           | 99,7      | 2143,5665 | 99,737252 |
| Рідкий аргон в т.ч.:        | 58,636305           | 0,7760248 | 104,572   | 1,0704046 |
| - азот                      | 0,0586363           | 0,1       | 0,0733373 | 0,0701311 |
| - аргон                     | 58,577669           | 99,9      | 104,49838 | 99,929869 |
| Азот в атмосферу в т.ч.:    | 4515                | 59,753966 | 5646,9766 | 57,802915 |
| - азот                      | 4514,991            | 99,9998   | 5646,9637 | 99,999772 |
| - кисень                    | 0,00903             | 0,0002    | 0,0129    | 0,0002284 |
| Азот в Б.Ц.О. в т.ч.:       | 1151,325            | 15,237261 | 1439,979  | 14,739743 |
| - азот                      | 1151,3227           | 99,9998   | 1439,9757 | 99,999772 |
| - кисень                    | 0,0023026           | 0,0002    | 0,0032895 | 0,0002284 |
| Азот в Б.А.О. в т.ч.:       | 99,33               | 1,3145873 | 124,2335  | 1,2716641 |
| - азот                      | 99,329801           | 99,9998   | 124,2332  | 99,999772 |
| - кисень                    | 0,0001987           | 0,0002    | 0,0002838 | 0,0002284 |
| Втрати                      | 226,681             | 3,0000187 | 304,3887  | 3,115748  |
| - азот в т.ч. :             | 132,554198          | 100       | 165,7874  | 100       |
| - з азот. і кисн. регулююч. | 76,755              | 57,904617 | 95,998575 | 57,904617 |
| - при отрим. чистого аргону | 1,413195            | 1,0661262 | 1,7675032 | 1,0661262 |
| - втрати в атмосферу        | 54,386002           | 41,02926  | 68,02135  | 41,029257 |
| - кисень в т. ч.:           | 82,491948           | 100       | 117,84564 | 100       |
| - з азот. і кисн. регул.    | 76,755              | 93,045444 | 109,65    | 93,04544  |
| - при отрим. чистого аргону | 1,3545              | 1,6419784 | 1,935     | 1,6419784 |
| - втрати в атмосферу        | 4,382448            | 5,3126    | 6,26064   | 5,312577  |
| - аргон в т.ч.:             | 11,634783           | 100       | 20,755621 | 100       |
| - при ректифікації повітря  | 5,255087            | 45,167    | 9,3747    | 45,167046 |
| - при отриман. чист. аргону | 6,379695            | 54,83295  | 11,38092  | 54,83295  |
| Всього                      | 7555,984            | 100       | 9769,363  | 100       |

#### 4.2.1 Матеріальний баланс нижньої ректифікаційної колони

Вихідні дані:

об'ємна частка кубової рідини в приході повітря в куб, частки:  
 $\%P=0,6914$  ;

об'ємна частка азотної флегми в приході повітря в куб, частки:  
 $\%D=0,4516$  ;

об'ємна частка кисню в кубовій рідині, частки:  $K2P=0,3$ ;

об'ємна частка кисню в азотній флегмі, частки:  $K2D=0,000002$ .

##### Алгоритм розрахунку

Об'єм кубової рідини,  $\text{м}^3/\text{год}$ :  $P=\text{ОПВ}\cdot\%P=5224,240$ .

Об'єм кисню в кубовій рідині,  $\text{м}^3/\text{год}$ :  $KP=P\cdot K2P=1567,272$ .

Об'ємна частка азоту в кубовій рідині, частки:  $A2P=1-K2P=0,7$ .

Об'ємна частка азоту в азотній флегмі, частки:  $A2D=1-K2D=0,999998$

Об'єм азоту в кубовій рідині, частки:  $AP=P\cdot A2P=3656,968 \text{ м}^3/\text{год}$ .

Маса кисню в кубовій рідині,  $\text{кг}/\text{год}$  :  $MKP1=KP\cdot\rho_{OK}=2238,960$ .

Маса азоту в кубовій рідині,  $\text{кг}/\text{год}$ :  $MAP1=AP\cdot\rho_{OA}=4573,822$ .

Маса кубової рідини,  $\text{кг}/\text{год}$ :  $MP=MKP1+MAP1=6812,782$ .

Об'єм азоту,  $\text{м}^3/\text{год}$ :  $D=\text{ОПВ}\cdot\%D=3412,304$ .

Об'єм кисню в азоті (газ),  $\text{м}^3/\text{год}$ :  $KD=D\cdot K2D=0,00682$ .

Об'єм азоту в азоті(газ),  $\text{м}^3/\text{год}$ :  $AD=D\cdot A2D=3412,297$ .

Маса кисню в азоті (газ),  $\text{кг}/\text{год}$ :  $MKD=KD\cdot\rho_{OK}=0,00975$ .

Маса азоту в азоті (газ) ,  $\text{кг}/\text{год}$ :  $MAD=AD\cdot\rho_{OA}=4267,608$ .

Маса азоту (газ) ,  $\text{кг}/\text{год}$ :  $MD=MKD+MAD=4267,618$ .

Об'єм рідини в нижній колоні:  $OЖ=P+D=8636,543$ .

Маса рідини в нижній колоні,  $\text{кг}/\text{год}$ :  $MЖ=MP+MD=11080,600$ .

Розрахунок величин, що входять в матбаланс в таблиці 4.5

Об'єм зворотної азотної флегми для регулювання процесу ректифікації в нижній колоні,  $\text{м}^3/\text{год}$ :  $AФЗ=OЖ-ОПВ=1080,51$ .

Сумарний об'єм приходу в нижню колону, м<sup>3</sup>/год:

$$CM1 = ОПВ + АФЗ = 8636,54.$$

Сумарний відсотковий об'єм приходу в нижню колону, м<sup>3</sup>/год:

$$VM1 = ОПВ / CM1 \cdot 100 + АФЗ / CM1 \cdot 100 = 100.$$

Прихід маси повітря, кг/год:

$$ВП = ОПВ \cdot KB \cdot РОК + ОПВ \cdot (1 - KB) \cdot РОА = 9731,78.$$

Маса зворотної азотної флегми для регулювання процесу ректифікації в нижній колоні, кг/год:

$$ВА = АФЗ \cdot (1 - ААЖД) \cdot РОК + АФЗ \cdot ААЖД \cdot РОА = 1351,41.$$

Сумарна маса компонентів в приході, кг/год:  $BC1 = ВА + ВП = 11083,39.$

Таблиця 4.5 – Матеріальний баланс нижньої колони (прихід)

| Прихід                        |                     |              |                  |       |
|-------------------------------|---------------------|--------------|------------------|-------|
| Компоненти                    | м <sup>3</sup> /год | %об.         | кг/год           | %мас. |
| Повітря в т.ч.:               | ОПВ                 | ОПВ/СМ1·100  | ВП               |       |
| кисень                        | ОПВ·КВ              | КВ·100       | ОПВ·КВ·РОК       |       |
| азот                          | ОПВ·(1-КВ)          | 100-КВ·100   | ОПВ·(1-КВ)·РОА   |       |
| Азотна флегма зворот. в т.ч.: | АФЗ                 | АФЗ/СМ1·100  | ВА               |       |
| кисень                        | АФЗ·(1-ААЖД)        | 100-ААЖД·100 | АФЗ·(1-ААЖД)·РОК |       |
| азот                          | АФЗ·ААЖД            | ААЖД·100     | АФЗ·ААЖД·РОА     |       |
| Всього                        | СМ1                 | VM1          | BC1              |       |

Таблиця 4.6 - Матеріальний баланс нижньої колони (контрольний розрахунок)

| Прихід                     |                     |           |          |         |
|----------------------------|---------------------|-----------|----------|---------|
| Компоненти                 | м <sup>3</sup> /год | %об.      | кг/год   | %мас.   |
| Повітря в т. ч.            | 7556,03             | 87,489064 | 9731,98  | 87,807  |
| кисень                     | 1582,99             | 20,95     | 2261,41  | 23,237  |
| азот                       | 5973,04             | 79,05     | 7470,57  | 76,763  |
| Азотна флегма звор. в т.ч. | 1080,51             | 12,510936 | 1351,41  | 12,193  |
| кисень                     | 0,00216             | 0,0002    | 0,00309  | 0,0002  |
| азот                       | 1080,51             | 99,9998   | 1351,41  | 99,9998 |
| Всього                     | 8636,54             | 100       | 11083,39 | 100     |



Розрахунок величин, що входять в матбаланс витрат таблиці 4.7 і таблиці 4.8.

Об'єм кисню в газоподібному азоті, м<sup>3</sup>/год:

$$MK = ОПВ \cdot KB + АФЗ \cdot (1 - ААЖД) - КР = 15,719$$

Маса кисню в газоподібному азоті, кг/год:

$$MA = ОПВ \cdot (1 - KB) + АФЗ \cdot ААЖД - AP = 3396,585.$$

Сумарний об'єм компонентів у витраті, м<sup>3</sup>/год:

$$CM2 = CM1 = 8636,54.$$

Маса газоподібного азоту, кг/год:  $A3 = MK \cdot РОК + MA \cdot РОА = 4270,613.$

Сумарна маса компонентів у витраті, кг/год:  $C2 = MP + A3 = 11083,394..$

Таблиця 4.7 – Матеріальний баланс нижньої колони (витрати)

| Витрати               |                     |                 |        |               |
|-----------------------|---------------------|-----------------|--------|---------------|
| Компоненти            | м <sup>3</sup> /год | %об.            | кг/год | %мас.         |
| Кубова рідина в т.ч.: | P                   | P/CM2*100       | MP     | MP/BC2*100    |
| кисень                | KP                  | KP/P*100        | MKP1   | MKP1/MP*100   |
| азот                  | AP                  | AP/P*100        | MAP1   | MAP1/MP*100   |
| Азот в т.ч.:          | CM1-P               | (CM1-P)/CM2*100 | A3     | A3/BC2*100    |
| кисень                | MK                  | (MK/(CM-P))*100 | MK*POK | MK*POK/A3*100 |
| азот                  | MA                  | (MA/(CM-P))*100 | MA*POA | MA*POA/A3*100 |
| Всього                | CM2                 | VM2             | BC2    | %MM           |

Таблиця 4.8 – Матеріальний баланс нижньої колони (контрольний розрахунок)

| Витрати               |                     |         |           |         |
|-----------------------|---------------------|---------|-----------|---------|
| Компоненти            | м <sup>3</sup> /год | %об.    | кг/год    | %мас.   |
| Кубова рідина в т.ч.; | 5224,2398           | 60,4899 | 6812,7819 | 61,4684 |
| кисень                | 1567,272            | 30,0000 | 2238,9599 | 32,8641 |
| азот                  | 3656,9678           | 70,0000 | 4573,822  | 67,1359 |
| Азот в т.ч.:          | 3412,30             | 39,5101 | 4270,6125 | 38,5316 |
| кисень                | 15,719              | 0,4606  | 22,455294 | 0,5258  |
| азот                  | 3396,5849           | 99,5394 | 4248,1572 | 99,4742 |
| Всього                | 8636,54             | 100     | 11083,394 | 100     |

#### 4.2.2 Матеріальний баланс верхньої ректифікаційної колони

##### Алгоритм розрахунку

Об'єм кубової рідини, м<sup>3</sup>/год:  $P = ОПВ \cdot \%P = 5224,240$ .

Маса кубової рідини, кг/год:  $MP = МКР1 + МАР1 = 6812,782$ .

Об'єм азоту, м<sup>3</sup>/год:  $D = ОПВ \cdot \%D = 3412,304$ .

Маса азоту, кг/год:  $MD = МКД + МАД = 4267,818$ .

Маса рідини на отримання рідкого кисню, кг/год:  $KG = 2150$  (дані).

Об'єм рідини на отримання рідкого кисню, м<sup>3</sup>/год:

$BKG = KG / (РОА \cdot АКГ + РОК \cdot ККГ) = 1505,562$ .

Об'єм втрат кисню в атмосферу, м<sup>3</sup>/год:  $PKA = ПК - КРЕГ - П2 = 4,382$ .

Маса втрат кисню в атмосферу, кг/год:  $MPKA = PKA \cdot РОК = 6,261$ .

Об'єм втрат аргону в атмосферу, м<sup>3</sup>/год:  $PARP = ПАР - П1 = 5,255$ .

Маса втрат аргону в атмосферу, кг/год:  $MPARP = PARP \cdot AP = 9,375$ .

Об'єм втрат азоту в атмосферу, м<sup>3</sup>/год:  $PAA = ПА - АРЕГ - П3 = 54,386$ .

Маса втрат азоту в атмосферу, кг/год:  $MPAA = PAA \cdot РОА = 68,021$ .

Об'єм регулюючого кисню, м<sup>3</sup>/год:  $KREG = 0,017 \cdot АГ = 76,755$ .

Маса регулюючого кисню, кг/год:

$MKREG = KREG \cdot (РОА \cdot АКГ + РОК \cdot ККГ) = 109,609$ .

Об'єм регулюючого азоту, м<sup>3</sup>/год:  $AREG = 0,017 \cdot АГ = 76,755$ .

Маса регулюючого азоту, кг/год:

$MAREG = AREG \cdot (РОА \cdot ААРЕГ + РОК \cdot КАРЕГ) = 96,040$ .

Об'єм сирого газоподібного аргону, м<sup>3</sup>/год:  $APC = 0,015 \cdot АГ = 67,725$ .

Маса сирого газоподібного аргону, кг/год:

$MAPC = APC \cdot (КАРС \cdot РОК + ААРС \cdot РОА + АРАРС \cdot РАР) = 119,613$ .

Об'єм відхідного азоту, м<sup>3</sup>/год:

$OA = P + D - APC - AREG - KREG - PAA - PARP - PKA - BKG = 6845,722$ .

Маса відхідного азоту, кг/год:  $MOA = OA \cdot РОА = 8562,043$ .

Об'єм циркуляційного азоту, м<sup>3</sup>/год:

$OCA = OA - АБАО - АГ - АБЦО = 1080,067$ .

Маса циркуляційного азоту, кг/год:  $МОЦА = ОЦА \cdot РОА = 1350,856$ .

Розрахунок величин, що входять в матбаланс таблиці 4.9, таблиці 4.10, таблиці 4.11 і таблиці 4.12.

Маса регулюючого кисню у витраті, кг/год:

$$Н1 = КРЕГ \cdot ККГ \cdot РОК + КРЕГ \cdot (1 - ККГ) \cdot РОА = 109,609.$$

Маса азоту в атмосферу, включаючи азот та кисень, кг/год:

$$P1 = АГ \cdot ААЖГ \cdot РОА + АГ \cdot КАЖГ \cdot РОК = 5646,977.$$

Маса азоту в блок цеолітної очистки, включаючи азот та кисень, кг/год:

$$P2 = АБЦО \cdot ААЖГ \cdot РОА + АБЦО \cdot КАЖГ \cdot РОК = 1439,979.$$

Маса азоту в блок аргонної очистки, включаючи азот та кисень, кг/год:

$$P3 = АБАО \cdot ААЖГ \cdot РОА + АБАО \cdot КАЖГ \cdot РОК = 124,233.$$

Сумарний об'єм витрат в верхній ректифікаційній колоні, м<sup>3</sup>/год:

$$СУМ = КРЕГ + ПКА + ВКГ + ПАРР + АРС + ПАА + АРЕГ + ОА = 8636,54.$$

Маса відхідного азоту, кг/год:  $РС = МОЦА + P1 + P2 + P3 = 8562,045$ .

Сумарна маса витрат у верхній ректифікаційній колоні, кг/год:

$$МАС = Н1 + МПКА + КГ + МПАРР + МАРС + МПАА + МАРЕГ + РС = 11120,963.$$

Об'єм азоту (частина), що входить в азот в приході, м<sup>3</sup>/год:

$$АЗ = КРЕГ \cdot (1 - КГ) + ВКГ \cdot АКГ + АРС \cdot ААРС + ПАА + АРЕГ \cdot ААРЕГ + ОЦА + АГ \cdot ААЖГ + АБЦО \cdot ААЖГ + АБАО \cdot ААЖГ - P \cdot А2P = 3325,755.$$

Об'єм кисню, що входить в азот в приході, м<sup>3</sup>/год:

$$КС = КРЕГ \cdot ККГ + ПКА + ВКГ \cdot ККГ + АРС \cdot КАРС + АРЕГ \cdot КАРЕГ + АГ \cdot КАЖГ + АБЦО \cdot КАЖГ + АБАО \cdot КАЖГ - P \cdot К2P = 16,277.$$

Об'єм аргону, що входить в азот в приході, м<sup>3</sup>/год:

$$АРГ = ПАРР + АРС \cdot АРАРС = 70,271.$$

Об'єм азоту в приході, м<sup>3</sup>/год:  $А = АЗ + КС + АРГ = 3412,304$ .

Сумарний об'єм компонентів в приході, м<sup>3</sup>/год:  $ВС = А + P = 8636,54$ .

Маса азоту в приході, кг/год:

$$MA = A3 \cdot POA + KC \cdot POK + APG \cdot PAP = 4308,181.$$

Таблиця 4.9 – Матеріальний баланс верхньої ректифікаційної колони (прихід)

| Прихід                |                     |           |           |                  |
|-----------------------|---------------------|-----------|-----------|------------------|
| Компоненти            | м <sup>3</sup> /год | %об.      | кг/год    | %мас.            |
| Кубова рідина в т.ч.: | P                   | P/BC·100  | MP        | MP/CMAP·100      |
| - азот                | P·A2P               | A2P·100   | P·A2P·POA | P·A2P·POA/MP·100 |
| - кисень              | P·K2P               | K2P·100   | P·K2P·POK | P·K2P·POK/MP·100 |
| Азот в т.ч.:          | A                   | A/BC·100  | MA        | MA/CMAP·100      |
| - азот                | A3                  | A3/A·100  | A3·POA    | AP·POA/MA·100    |
| - кисень              | KC                  | KC/A·100  | KC·POK    | KC·POK/MA·100    |
| - аргон               | APG                 | APG/A·100 | APG·PAP   | APG·PAP/MA·100   |
| Всього                | BC                  | BC%       | CMAP      | %CMAP            |

Таблиця 4.10 – Матеріальний баланс верхньої ректифікаційної колони (контрольний розрахунок)

| Прихід                |                     |         |           |          |
|-----------------------|---------------------|---------|-----------|----------|
| Компоненти            | м <sup>3</sup> /год | %об.    | кг/год    | %мас.    |
| Кубова рідина в т.ч.: | 5224,2398           | 60,4899 | 6812,7818 | 61,26    |
| - азот                | 3656,9678           | 70      | 4573,8219 | 67,136   |
| - кисень              | 1567,2719           | 30      | 2238,9599 | 32,8641  |
| Азот в т.ч.:          | 3412,3036           | 39,51   | 4308,181  | 38,73928 |
| -азот                 | 3325,7553           | 97,4636 | 4159,5697 | 96,5505  |
| -кисень               | 16,2772             | 0,477   | 23,2531   | 0,5397   |
| -аргон                | 70,271              | 2,059   | 125,3586  | 2,9098   |
| Всього                | 8636,5433           | 100     | 11120,963 | 100      |

Таблиця 4.11 – Матеріальний баланс верхньої колони (витрати)

| Витрати                               |                     |              |                    |       |
|---------------------------------------|---------------------|--------------|--------------------|-------|
| Компоненти                            | м <sup>3</sup> /год | %об.         | кг/год             | %мас. |
| Регул. кисень в т.ч.                  | КРЕГ                | КРЕГ/СУМ·100 | Н1                 |       |
| - кисень                              | КРЕГ·ККГ            | ККГ·100      | КРЕГ·ККГ·РОК       |       |
| - азот                                | КРЕГ·(1- ККГ)       | 100- ККГ·100 | КРЕГ· (1-ККГ) ·РОА |       |
| Втрати кисню в атм.                   | ПКА                 | ПКА/СУМ·100  | МПКА               |       |
| Рідкий кисень.(в пер. на газ) в т.ч.: | ВКГ                 | ВКГ/СУМ·100  | КГ                 |       |
| - азот                                | ВКГ·АКГ             | АКГ·100      | ВКГ·АКГ·РОА        |       |
| - кисень                              | ВКГ·ККГ             | ККГ·100      | ВКГ·ККГ·РОК        |       |
| Втрати аргону при рект. повітря       | ПАРР                | ПАРР/СУМ·100 | МПАРР              |       |
| Сир.газ.аргон в газгол., в т.ч.:      | АРС                 | АРС/СУМ·100  | МАРС               |       |
| - азот                                | АРС·ААРС            | ААРС·100     | АРС·ААРС·РОА       |       |
| - кисень                              | АРС·КАРС            | КАРС·100     | АРС·КАРС·РОК       |       |
| - аргон                               | АРС·АРАРС           | АРАРС·100    | АРС·АРАРС·РАР      |       |
| Втрати азоту в атм-ру                 | ПАА                 | ПАА/СУМ·100  | МПАА               |       |
| Регул. азот в т.ч. :                  | АРЕГ                | АРЕГ/СУМ·100 | МАРЕГ              |       |
| - азот                                | АРЕГ·ААРЕГ          | ААРЕГ·100    | АРЕГ·ААРЕГ·РОА     |       |
| - кисень                              | АРЕГ·КАРЕГ          | КАРЕГ·100    | АРЕГ·КАРЕГ·РОК     |       |
| Відхідн. азот в т.ч.:                 | ОА                  | ОА/СУМ·100   | РС                 |       |
| цикул. азот                           | ОЦА                 | ОЦА/ОА·100   | МОЦА               |       |
| газ. азот в атм. в т. ч.:             | АГ                  | АГ/ОА·100    | Р1                 |       |
| - азот                                | АГ·ААЖГ             | ААЖГ·100     | АГ·ААЖГ·РОА        |       |
| - кисень                              | АГ·КАЖГ             | КАЖГ·100     | АГ·КАЖГ·РОК        |       |
| азот в Б.Ц.О, в т.ч.:                 | АБЦО                | АБЦО/ОА·100  | Р2                 |       |
| - азот                                | АБЦО·ААЖГ           | ААЖГ·100     | АБЦО·ААЖГ·РОА      |       |
| - кисень                              | АБЦО·КАЖГ           | КАЖГ·100     | АБЦО·КАЖГ·РОК      |       |
| азот в Б.А.О.в т.ч.:                  | АБАО                | АБАО/ОА·100  | Р3                 |       |
| - азот                                | АБАО·ААЖГ           | ААЖГ·100     | АБАО·ААЖГ·РОА      |       |
| - кисень                              | АБАО·КАЖГ           | КАЖГ·100     | АБАО·КАЖГ·РОК      |       |
| Всього                                | СУМ                 | СУМ%         | МАС                |       |

Таблиця 4.12 – Матеріальний баланс верхньої колони (контрольний розрахунок)

| Витрати                                |                     |           |           |         |
|----------------------------------------|---------------------|-----------|-----------|---------|
| Компоненти                             | м <sup>3</sup> /год | %об.      | кг/год    | %мас.   |
| Регул. кисень в т.ч.:                  | 76,755              | 0,8887236 | 109,60905 | 0,9856  |
| - кисень                               | 76,524735           | 99,7      | 109,32105 | 99,7373 |
| - азот                                 | 0,230265            | 0,3       | 0,2879957 | 0,2627  |
| Втрати кисню в атмосферу               | 4,38245             | 0,050743  | 6,26064   | 0,0563  |
| Рідкий кисень (в перер на газ) в т.ч.: | 1505,5623           | 17,432464 | 2150      | 19,3329 |
| - азот                                 | 4,516687            | 0,3       | 5,6490849 | 0,2627  |
| - кисень                               | 1501,0456           | 99,7      | 2144,3509 | 99,7373 |
| Втрати аргону при ректифік. повітря    | 5,255088            | 0,0608471 | 9,3747    | 0,0843  |
| Сирий газоп. аргон в газгольдер в т.ч. | 67,725              | 0,7841679 | 119,613   | 1,0756  |
| - азот                                 | 1,3545              | 2         | 1,6940925 | 1,4163  |
| - кисень                               | 1,3545              | 2         | 1,935     | 1,6177  |
| - аргон                                | 65,016              | 96        | 115,9839  | 96,966  |
| Втрати азоту в атмосферу               | 54,386002           | 0,62972   | 68,02135  | 0,6117  |
| Регул. азот в т.ч.:                    | 76,755              | 0,8887236 | 96,039529 | 0,8636  |
| - азот                                 | 76,524735           | 99,7      | 95,710579 | 99,6575 |
| - кисень                               | 0,230265            | 0,3       | 0,32895   | 0,3425  |
| Відхідний азот в т.ч.:                 | 6845,7225           | 79,26461  | 8562,045  | 76,9901 |
| циркуляційний азот                     | 1080,0675           | 15,777261 | 1350,8558 | 15,7773 |
| газопод. азот в атмосф. в т. ч.:       | 4515                | 65,953594 | 5646,9766 | 65,9536 |
| - азот                                 | 4514,991            | 99,9998   | 5646,9637 | 99,9998 |
| - кисень                               | 0,00903             | 0,0002    | 0,0129    | 0,0002  |
| азот в Б.Ц.О. в т. ч.:                 | 1151,325            | 16,818166 | 1439,979  | 16,8182 |
| - азот                                 | 1151,3227           | 99,9998   | 1439,9757 | 99,9998 |
| - кисень                               | 0,0023027           | 0,0002    | 0,0032895 | 0,0002  |
| азот в Б.А.О. в т. ч.:                 | 99,33               | 1,4509791 | 124,2335  | 1,4510  |
| - азот                                 | 99,329801           | 99,9998   | 124,2332  | 99,9998 |
| - кисень                               | 0,0001987           | 0,0002    | 0,0002838 | 0,0002  |
| Всього                                 | 8636,54             | 100       | 11120,963 | 100,000 |

### 4.3 РОЗРАХУНОК ТЕПЛОВОГО БАЛАНСУ

#### 4.3.1 Баланс холоду установки

Вихідні дані:

температура на вході в компресор, К:  $T_1=308$ ;

температура на виході із компресора, К:  $T_2=313$ ;

температура на виході із азотного теплообмінника (азот), К:  $T_7=254$ ;

температура на виході із азотного теплообмінника (кисень), К:  
 $T_6=250,6$ ;

недорекуперація в теплообміннику-зріджувачі, К:  $\Delta T_1=4$ ;

недорекуперація в азотному теплообміннику (азот), К:  $\Delta T_2=2$ ;

недорекуперація в азотному теплообміннику (кисень), К:  $\Delta T_3=2$ ;

недорекуперація в теплообміннику азот-аргон, К:  $\Delta T_4=2$ .

Теплоємність азоту, кДж/(кг·К):  $C_A=1,027$ ;

Ентальпія повітря при тиску 0,1 МПа і температурі 308 К, кДж/кг:  
 $I_1=520,34$ ;

ентальпія повітря при тиску 20 МПа і температурі 308 К, кДж/кг:  
 $I_0=485,6$ ;

ентальпія повітря при тиску 20 МПа і температурі 313 К, кДж/кг:  
 $I_2=490,76$ ;

ентальпія повітря при тиску 20 МПа і температурі 283 К, кДж/кг:  
 $I_3=457,154$ ;

ентальпія повітря при тиску 20 МПа і температурі 248 К, кДж/кг:  
 $I_4=409,901$ ;

ентальпія повітря при тиску 0,68 МПа і температурі 112,4 К, кДж/кг:  
 $I_5=311,7$ ;

ентальпія повітря при тиску 0,68 МПа і паровмісту повітря 0,967 часток, кДж/кг:  $I_6=293,74$ ;

ентальпія кисню при тиску 0,1 МПа і температурі 308 К, кДж/кг:  
 $I_7=475,1$ ;

ентальпія аргону при тиску 0,1 МПа і температурі 313 К, кДж/кг:  
 $I_8=320,26$ ;

ентальпія аргону при тиску 0,1 МПа і температурі 270 К, кДж/кмоль:  
 $I_9=9030$ ;

ентальпія аргону при тиску 0,1 МПа і температурі 276 К, кДж/кмоль:  
 $I_{10}=6420$ ;

ентальпія сирого аргону на виході із системи при тиску 0,1 МПа і температурі 277,5 К, кДж/кмоль:  $I_{11}=5774$ ;

ентальпія аргону при тиску 0,1 МПа і температурі 248 К, кДж/кмоль:  $I_{12}=9220$ ;

ентальпія аргону при тиску 0,1 МПа і температурі 236 К, кДж/кмоль:  $I_{13}=15450$ ;

втрати холоду в установці, кДж/м<sup>3</sup>:  $P_{ХЛ}=11$ ;

втрати холоду в Б.А.О., кДж/кг:  $K_{Ж}=0,3$ ;

кількість сирого аргону, кмоль/кмоль:  $K_{СА}=0,0084$ ;

кількість технічного аргону, кмоль/кмоль:  $K_{ТА}=0,00782$ .

#### Алгоритм розрахунку

Розрахунок статей приходу

Прихід холоду при дроселюванні, кДж/год:

$$X_{Л1} = O_{ПВ} \cdot P_{ОВ} \cdot (I_1 - I_0) = 338878,3127$$

Кількість теплоти в атмосферу з азотом після Б.А.О., кДж/год:

$$X_{Л4} = A_{БАО} \cdot P_{ОА} \cdot (T_2 - T_1 - \Delta T_4) \cdot C_A = 382,7633$$

Кількість теплоти в атмосферу з азотом після теплообмінника-зріджувача, кДж/год:

$$X_{Л5} = A_{Г} \cdot C_A \cdot (T_2 - T_1 - \Delta T_1) \cdot P_{ОА} = 5799,44$$

Кількість холоду в повітряному холодильнику аргону перед Б.А.О., кДж/год:



$$XL6 = APC \cdot (RAP \cdot APARC + POA \cdot AAPC + POK \cdot KAPC) \cdot KTA \cdot (I13 - I12) / 39,95 / KCA = 17365,092,$$

де 39,95 – молярна маса аргону, кг/кмоль.

Кількість холоду від охолоджуючої води в компресорі, кДж/год:

$$XL7 = OPB \cdot POB \cdot (I1 - I2) = 288544,056.$$

Розрахунок складових витрат.

Холод з рідким киснем в атмосферу, кДж/год:  $TL1 = KG \cdot I7 = 1021465.$

Холод з рідким аргоном в атмосферу з врахуванням, що густина рідкого аргону  $POARJ = 1,402 \text{ кг/м}^3$ , кДж/год:

$$TL2 = ARJ \cdot POARJ \cdot I8 = 26354,32.$$

Холод при недорекуперації в азотному теплообміннику (азот) , кДж/год:

$$TL4 = AREG \cdot POA \cdot CA \cdot ((T1 - T7) + DT2) = 5521,07.$$

Холод при недорекуперації в азотному теплообміннику (кисень), кДж/год:

$$TL5 = KREG \cdot POK \cdot CO \cdot (T1 - T6 + DT3) = 5823,321.$$

Холод при нагріві аргону в реакторі очистки аргону від кисню, кДж/год:

$$TL6 = APC \cdot (RAP \cdot APARC + POA \cdot AAPC + POK \cdot KAPC) \cdot KTA \cdot (I9 - I10) / 39,95 / KCA = 7274,942,$$

де 39,95 – молярна маса аргону, кг/кмоль

Холод при нагріві повітря в Б.Ц.О., кДж/год:

$$TL7 = MPB \cdot KJ = 2926,41.$$

Холод при нагріві сирого газоподібного аргона в атмосфері, кДж/год:

$$TL8 = APC \cdot (RAP \cdot APARC + POA \cdot AAPC + POK \cdot KAPC) \cdot KTA \cdot I10 / 40 / KCA - APC \cdot I11 \cdot (RAP \cdot APARC + POA \cdot AAPC + POK \cdot KAPC) / 40 = 606,94,$$

де 40 – молярна маса аргону, кг/кмоль.

Втрати холоду в атмосферу, кДж/год:  $TL9 = OPB \cdot PXL = 83116,34.$

Об'ємна частка повітря у фреоновий холодильник і турбодетандер, часток:

$$\%B = ((ТЛ1 + ТЛ2 + ТЛ4 + ТЛ5 + ТЛ6 + ТЛ7 + ТЛ8 + ТЛ9) - (ХЛ1 + ХЛ4 + ХЛ5 + ХЛ6 + ХЛ7)) / ((ИЗ - И4) + (И4 - И5)) / МПВ = 0,354.$$

Кількість холоду при охолодженні повітря у фреоновому холодильнику, кДж/год:

$$ХЛ2 = ОПВ \cdot РОВ \cdot \%B \cdot (ИЗ - И4) = 163165,35.$$

Кількість холоду при розширенні повітря в турбодетандері, кДж/год:

$$ХЛ3 = ОПВ \cdot РОВ \cdot \%B \cdot (И4 - И5) = 339089,59.$$

Таблиця 4.13 – Баланс холоду установки

| Прихід холоду                                                    | кДж/год | %   | Витрата холоду                           | кДж/год | %   |
|------------------------------------------------------------------|---------|-----|------------------------------------------|---------|-----|
| при дроселюванні від охолоджуючої води                           | ХЛ1     |     | з рідким киснем                          | ТЛ1     |     |
| охолодження при компресії                                        | ХЛ7     |     | з рідким аргон.при недорекупер.          | ТЛ2     |     |
| в холодильній фреоновій установці                                | ХЛ2     |     | в азотном т/о при недорекупер.           | ТЛ5     |     |
| в турбодетандері                                                 | ХЛ3     |     | в азотном. т/о при (N2)рег.              | ТЛ4     |     |
| при охолод. аргона(газ) в пов. холод. перед Б.А.О.               | ХЛ6     |     | при нагріві Ar в реакт. очист. Ar від O2 | ТЛ6     |     |
| при уносі теплоти азотом (газ) із установки після Б.А.О.         | ХЛ4     |     | при нагріві повітря в БЦО                | ТЛ7     |     |
|                                                                  |         |     | при нагріві сирого Ar (газ) в атмосфері  | ТЛ8     |     |
| при уносі теплоти азотом (газ) із установки після т/о-зріджувача | ХЛ5     |     | втрати в атмосферу                       | ТЛ9     |     |
| Всього                                                           | ХЛ      | ХЛ% | Всього                                   | ТЛ      | ТЛ% |

Таблиця 4.14 – Баланс холоду установки (контрольний розрахунок)

| Прихід холоду                                                      | кДж/год    | %        | Витрата холоду                                                    | кДж/год    | %        |
|--------------------------------------------------------------------|------------|----------|-------------------------------------------------------------------|------------|----------|
| - при дроселюванні                                                 | 338878,313 | 29,385   | - з рідким киснем                                                 | 1021465    | 88,575   |
|                                                                    |            |          | - з рідким аргонном при недорекуперації (O <sub>2</sub> рег).     | 26354,32   | 2,2853   |
| - охолодження при компресії                                        | 288544,056 | 25,02    |                                                                   |            |          |
| - в холодильний фреоновий установці                                | 163165,35  | 14,149   | - в азотном т/о при недорекуп.                                    | 5959,587   | 0,5168   |
| - в турбодетандорі                                                 | 339089,59  | 29,385   | - в азотном т/о при (N <sub>2</sub> рег.)                         | 5521,07    | 0,479    |
| - при охолодження аргона (газ) в пов. холодиль. перед Б.А.О.       | 17365,092  | 1,506    | - при нагріві аргона в реакторі очистки аргона від O <sub>2</sub> | 7274,94    | 0,63     |
| - при уносі теплоти азотом (газ) із установки після Б.А.О.         | 382,763    | 0,0332   | - при нагріві повітря в Б.Ц.О.                                    | 2926,41    | 0,2538   |
|                                                                    |            |          | - при нагріві сирого аргону (газ) в атмосфері                     | 606,94     | 0,0526   |
| - при уносі теплоти азотом (газ) із установки після т/о-зріджувача | 5799,44    | 0,5029   | - втрати в атмосферу                                              | 83116,34   | 7,207    |
| Всього                                                             | 1153224,61 | 100,0000 | Всього                                                            | 1153224,61 | 100,0000 |

Загальний прихід холоду установки, кДж/год:

$$ХЛ=ХЛ1+ХЛ2+ХЛ3+ХЛ4+ХЛ5+ХЛ6+ХЛ7=1153224,61.$$

Загальна витрата холоду установки, кДж/год:

$$ТЛ=ТЛ1+ТЛ2+ТЛ4+ТЛ5+ТЛ6+ТЛ7+ТЛ8+ТЛ9=1153224,61.$$

#### 4.3.2 Розрахунок теплового балансу ректифікаційних колон

Вихідні дані:

втрати холоду в верхній колоні,  $\text{кДж/м}^3$ : ПХЛВК=4;

тиск в нижній колоні атм.:  $P_{11}=6,8$ ;

ентальпія повітря, що входить в куб нижньої колони,  $\text{кДж/кг}$ :  
 $I_{11}=267,78$ ;

ентальпія азотної флегми, що виходить із карманів нижньої колони ,  
 $\text{кДж/кг}$ :  $I_{12}=103,94$ ;

ентальпія азота в кубовому залишку, що виходить із куба нижньої колони,  $\text{кДж/кг}$ :  $I_{13}=42,9112$ ;

ентальпія кисню в кубовому залишку , що виходить із куба нижньої колони,  $\text{кДж/кг}$ :  $I_{14}=59,777$ ;

ентальпія азота в кубовому залишку, що входить у верхню колону ,  
 $\text{кДж/кг}$ :  $I_{15}=47,325$ ;

ентальпія кисню в кубовому залишку, що входить у верхню колону,  
 $\text{кДж/кг}$ :  $I_{16}=60,285$ ;

ентальпія азоту в азотній флегмі, що входить в верхню колону,  
 $\text{кДж/кг}$ :  $I_{17}=16,15$ ;

ентальпія пароподібного кисню, що виходить із верхньої колони,  
 $\text{кДж/кг}$ :  $I_{18}=239,85$ ;

ентальпія пароподібного відхідного і регулюючого азоту, що виходить із верхньої колони,  $\text{кДж/кг}$ :  $I_{19}=203,817$ ;

втрати холоду в нижній колоні,  $\text{кДж/м}^3$ : ПХЛНК=5.

##### 4.3.2.1 Розрахунок теплового балансу нижньої ректифікаційної колони

Прихід теплоти з рідким киснем в куб нижньої колони,  $\text{кДж/год}$ :

$$ТЛ11 = МПВ \cdot I_{11} = 2612113,833.$$

Втрати холоду в атмосферу із нижньої колони,  $\text{кДж/год}$ :

$$ТЛ21 = ОПВ \cdot ПХЛНК = 37780,155.$$

Втрати теплоти з азотною флегмою із нижньої колони, кДж/год:

$$ТЛ31 = МД \cdot И12 = 443597,006.$$

Витрати теплоти із кубовим залишком із нижньої колони, кДж/год:

$$ТЛ41 = МР \cdot (МрА \cdot А2Р \cdot И13 + МрК \cdot К2Р \cdot И14) / (МрА \cdot А2Р + МрК \cdot К2Р) = 330120,98.$$

Витрата теплоти в конденсатор верхньої колони, кДж/год:

$$ТЛ51 = ТЛ11 + ТЛ21 - ТЛ31 - ТЛ41 = 1876176,004.$$

Сумарний прихід теплоти в нижню ректифікаційну колону, кДж/год:

$$ТЛс = ТЛ11 + ТЛ21 = 2649893,988.$$

Сумарний прихід теплоти в нижню ректифікаційну колону у відсотках, %:

$$ТЛс\% = (ТЛ11/ТЛс + ТЛ21/ТЛс) \cdot 100 = 100.$$

Сумарна витрата теплоти в нижній ректифікаційній колоні, кДж/год:

$$ТЛз = ТЛ31 + ТЛ41 + ТЛ51 = 2649893,99.$$

Сумарна витрата теплоти в нижній ректифікаційній колоні у відсотках, %:

$$ТЛз\% = (ТЛ41/ТЛз + ТЛ31/ТЛз + ТЛ51/ТЛз) \cdot 100 = 100.$$

Розраховані дані записуємо до таблиць 5.3 і 5.4.

Таблиця 4.15 – Тепловий баланс нижньої ректифікаційної колони

| Прихід                                                 |         |              | Витрати                       |         |              |
|--------------------------------------------------------|---------|--------------|-------------------------------|---------|--------------|
| Прихід теплоти:                                        | кДж/год | %            | Втрати теплоти                | кДж/год | %            |
| З рідким повітрям в куб колони                         | ТЛ11    | ТЛ11/ТЛс·100 | з кубовим залишком            | ТЛ41    | ТЛ41/ТЛз·100 |
| втрати холода в атмосферу (прихід теплоти з атмосфери) | ТЛ21    | ТЛ21/ТЛс·100 | з газоподібним азотом         | ТЛ31    | ТЛ31/ТЛз·100 |
|                                                        |         |              | в конденсатор верхньої колони | ТЛ51    | ТЛ51/ТЛз·100 |
| Всього                                                 | ТЛс     | ТЛс%         | Всього                        | ТЛз     | ТЛз%         |

Таблиця 4.16 – Тепловий баланс нижньої ректифікаційної колони (контрольний розрахунок)

| Прихід                                                 |             |         | Витрати                       |             |         |
|--------------------------------------------------------|-------------|---------|-------------------------------|-------------|---------|
| Стаття                                                 | кДж/год     | %       | Стаття                        | кДж/год     | %       |
| з рідким повітрям в куб колони                         | 2612113,83  | 98,5743 | з кубовим залишком:           | 330120,98   | 12,4579 |
| втрати холода в атмосферу (прихід теплоти з атмосфери) | 37780,155   | 1,4257  | з газоподібним азотом         | 443597,006  | 16,7402 |
|                                                        |             |         | в конденсатор верхньої колони | 1876176,004 | 70,8019 |
| Всього                                                 | 2649893,988 | 100,00  | Всього                        | 2649893,988 | 100,00  |

## 4.3.2.2 Розрахунок теплового балансу верхньої ректифікаційної колони

Прихід теплоти з кубовим залишком у верхню колону, кДж/год:

$$ТЛ42 = МР \cdot (МрА \cdot А2Р \cdot И15 + МрК \cdot К2Р \cdot И16) / (МрА \cdot А2Р + МрК \cdot К2Р) = 351442,95.$$

Прихід теплоти з азотною флегмою в верхню колону, кДж/год:

$$ТЛ32 = МД \cdot И17 = 68925,261.$$

Втрати холоду в атмосферу із верхньої колони, кДж/год:

$$ТЛ22=ОПВ \cdot ПХЛВК=30224,124.$$

Втрати теплоти з пароподібним аргоном, кДж/год:

$$ТЛ23=АРС \cdot АРАРС \cdot РАР \cdot 159,6=18511,03 ,$$

де 159,6 кДж/кг – питома теплота пароподібного аргону.

Витрати теплоти з регулюючим киснем, кДж/год:

$$ТЛ24=МКРЕГ \cdot И18=26289,73 .$$

Витрата теплоти з пароподібним відхідним азотом, кДж/год:

$$ТЛ25=МОА \cdot И19=1745089,9.$$

Витрата теплоти з пароподібним регулюючим азотом, кДж/год:

$$ТЛ26=МАРЕГ \cdot И19=19574,49.$$

Витрата теплоти з пароподібним киснем, кДж/год:

$$ТЛ27=КГ \cdot И18=515677,5.$$

Загальний прихід теплоти в верхню ректифікаційну колону, кДж/год:

$$ТЛ_0=ТЛ42+ТЛ32+ТЛ51+ТЛ22=2326768,339.$$

Загальний прихід теплоти в верхню ректифікаційну колону у відсотках, %:

$$ТЛ_0\%=(ТЛ42/ТЛ_0+ ТЛ32/ТЛ_0+ ТЛ51/ТЛ_0+ ТЛ22/ТЛ_0) \cdot 100=100$$

Загальна витрата теплоти в верхній ректифікаційній колоні, кДж/год:

$$ТЛ_В= ТЛ23+ТЛ24+ТЛ25+ТЛ26+ТЛ27=2325142,65.$$

Загальна витрата теплоти в верхній ректифікаційній колоні у відсотках, %:

$$ТЛ_В\%=(ТЛ23/ТЛ_В+ ТЛ27/ТЛ_В+ ТЛ24/ТЛ_В+ ТЛ26/ТЛ_В+ ТЛ25/ТЛ_В) \cdot 100=100.$$

Похибка розрахунку теплового балансу верхньої колони:

$$\Delta=|(ТЛ_В-ТЛ_0)/ТЛ_В \cdot 100|=0,07 \text{ \%}.$$

Таблиця 4.17 – Тепловий баланс верхньої ректифікаційної колони

| Прихід              |         |              | Витрати                      |         |              |
|---------------------|---------|--------------|------------------------------|---------|--------------|
| Стаття              | кДж/год | %            | Стаття                       | кДж/год | %            |
| з кубовим залишком  | ТЛ42    | ТЛ42/ТЛо·100 | З пароподібним аргонем       | ТЛ23    | ТЛ23/ТЛв·100 |
| з азотною флегмою   | ТЛ32    | ТЛ32/ТЛо·100 | з кисн. на отр рідкого кисню | ТЛ27    | ТЛ27/ТЛв·100 |
| в конденсатор       | ТЛ51    | ТЛ51/ТЛо·100 | з регул. киснем              | ТЛ24    | ТЛ24/ТЛв·100 |
| втрати холода в атм | ТЛ22    | ТЛ22/ТЛо·100 | з регулю азотом              | ТЛ26    | ТЛ26/ТЛв·100 |
| Всього              | ТЛо     | ТЛо%         | з відхідним азотом           | ТЛ25    | ТЛ25/ТЛв·100 |
|                     |         |              | Всього                       | ТЛв     | ТЛв%         |

Статті ТЛо і ТЛв дещо не збігаються. Різницю треба віднести на невраховані втрати (див. таблицю 4.18).

Таблиця 4.18 – Тепловий баланс верхньої ректифікаційної колони (контрольний розрахунок)

| Прихід                                                 |             |         | Витрати                             |             |         |
|--------------------------------------------------------|-------------|---------|-------------------------------------|-------------|---------|
| Стаття                                                 | кДж/год     | %       | Стаття                              | кДж/год     | %       |
| з кубовим залишком                                     | 351442,95   | 15,1043 | з пароподібним аргонем              | 18511,03    | 0,7961  |
| з азотною флегмою                                      | 68925,261   | 2,9623  | з киснем на отримання рідкого кисню | 515677,5    | 22,1783 |
| в конденсатор                                          | 1876176,004 | 80,6344 | з регулюючим киснем                 | 26289,73    | 1,13067 |
| втрати холода в атмосферу (прихід теплоти з атмосфери) | 30224,124   | 1,299   | з регулюючим азотом                 | 19574,489   | 0,84186 |
|                                                        |             |         | з відхідним азотом                  | 1745089,9   | 75,053  |
|                                                        |             |         | невраховані втрати                  | 7128,539    | 0,307   |
| Всього                                                 | 2326768,339 | 100,00  | Всього                              | 2326768,339 | 100,00  |



#### 4.4 Конструктивні розрахунки

##### 4.4.1 Розрахунок верхньої ректифікаційної колони

Вихідні дані:

молярна частка азоту у відхідному кисні:  $X_v=0,005$ ;

молярна частка азоту у відхідному азоті:  $Y_d=0,996$ ;

середній ККД тарілки у верхній колоні:  $ККД=0,3$ ;

температура кипіння азоту, К:  $Т_{Кав.к.}=80,92$ ;

температура кипіння кисню, К:  $Т_{ККв.к.}=94,2$ ;

тиск у верхній колоні, атм.:  $P_{12}=1,45$ ;

швидкість руху парів у верхній колоні, м/с:  $В_{в.к.}=0,2$ ;

міжтарільчатий простір у верхній колоні, м:  $дв=0,12$ .

#### Алгоритм розрахунку

Кількість теоретичних тарілок  $N$  визначається числовим інтегруванням виразу:

$$N = \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{y^* - y},$$

де  $y^*$  – концентрація азоту (рівноважна крива),  $y$  – концентрація азоту (робоча лінія).

Для отримання рівняння залежності рівноважної концентрації азоту в газовій фазі від його концентрації в рідкій  $y^*=f(x^*)$  скористатися нижче приведеними даними. Передбачити лінію тренда і апроксимувати отриману криву рівнянням третього порядку. Для збільшення якості

апроксимації: збільшити розрядність коефіцієнтів у рівнянні регресії (Формат подписи линии тренда→Параметры подписей→Категория (Числовой)→Число десятичных знаков 7).

Таблиця 4.19 – Довідкові дані для побудови рівноважної кривої

$y^*=f(x^*)$  для тиску 1 атм

|       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $x^*$ | 0    | 0,05 | 0,1  | 0,15 | 0,2  | 0,25 | 0,3  | 0,35 | 0,4  | 0,45 | 0,5  |
| $y^*$ | 0    | 0,16 | 0,29 | 0,4  | 0,48 | 0,55 | 0,62 | 0,67 | 0,72 | 0,76 | 0,79 |
| $x^*$ | 0,55 | 0,6  | 0,65 | 0,7  | 0,75 | 0,8  | 0,85 | 0,9  | 0,95 | 1,0  |      |
| $y^*$ | 0,82 | 0,85 | 0,87 | 0,9  | 0,92 | 0,94 | 0,95 | 0,97 | 0,99 | 1,0  |      |

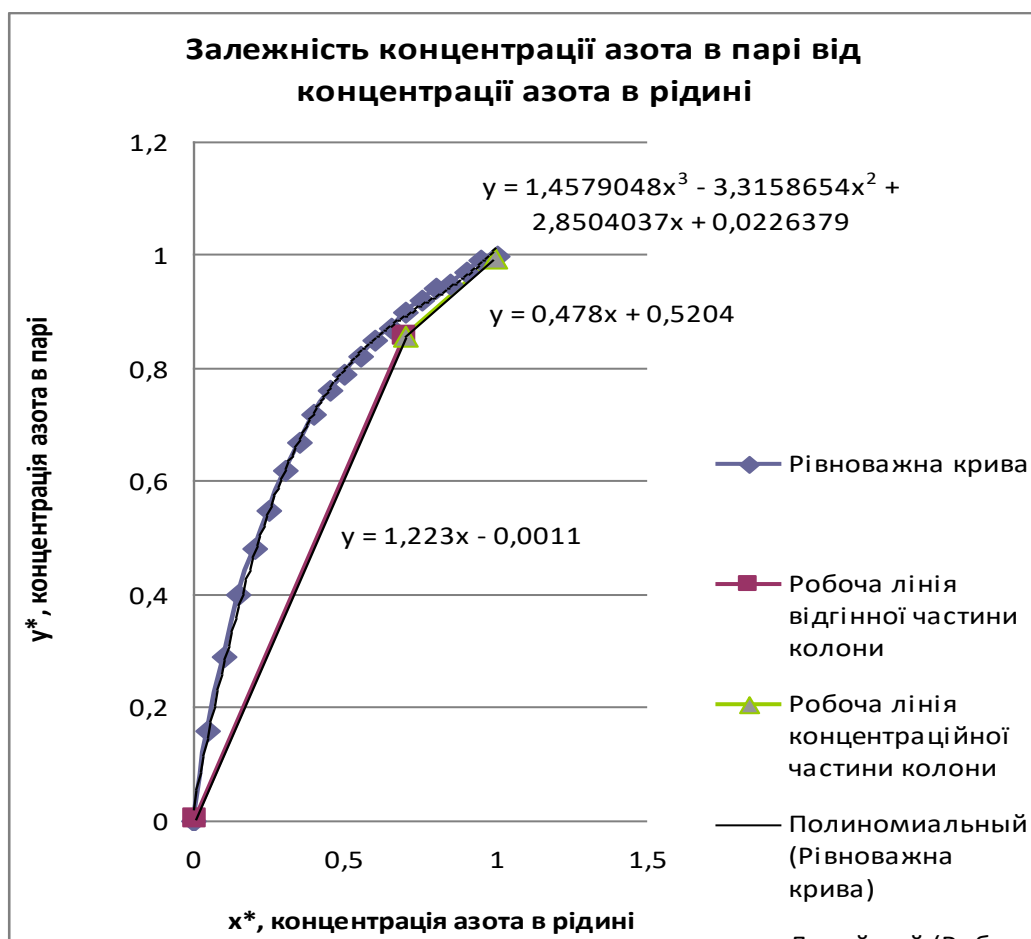


Рисунок 4.2 – Залежність концентрації азоту в парі від концентрації азоту в рідині.

Робоча лінія верхньої ректифікаційної колони складається з двох відрізків, так як передбачається ввід компонентів в двох різних частинах колони.

Концентрацію азоту у парі у місці подачі кубової рідини приймаємо рівною 0,95 від рівноважної. При  $x=0,7$   $y^*=0,9$  (таблиця 4.19).

Тоді  $y = 0,95 \cdot 0,9 = 0,855$ .

Таблиця 4.20 – Дані для побудови робочої лінії відгінної частини колони

| X     | Y     |
|-------|-------|
| 0,005 | 0,005 |
| 0,7   | 0,855 |

Таблиця 4.21 – Дані для побудови робочої лінії концентраційної частини колони

| X                 | Y             |
|-------------------|---------------|
| 0,7               | 0,855         |
| $1 - X_B = 0,995$ | $Y_D = 0,996$ |

Передбачити лінії тренда обох ділянок робочої лінії. Числове інтегрування реалізується в лімітах по  $x$  від  $x_1 = X_B = 0,005$  до  $x_2 = X_D = 0,995$  з кроком 0,014348 (кількість кроків 70). Ліміти інтегрування по  $y$  визначаються значеннями  $y$ , що розраховуються згідно рівняння робочої лінії, тобто визначаються лімітами по  $x$ .

Крок по  $y$ :  $dy = (0,996 - 0,005) / (70 - 1) = 0,014362$ .

Таблиця 4.22 – Фрагмент програми розрахунку числа теоретичних тарілок

| № кроку    | $x_i$    | $y_i$    | $y_i^*$ | $N_i=dy/(y_i^* - y_i)$ |
|------------|----------|----------|---------|------------------------|
| 1          | 0,005    | 0,005015 | 0,0368  | 0,45175                |
| 2          | 0,019348 | 0,02256  | 0,07655 | 0,266                  |
| ...        | ...      | ...      | ...     | ...                    |
| 69         | 0,98065  | 0,989    | 1,004   | 0,967                  |
| 70         | 0,995    | 0,996    | 1,012   | 0,8901                 |
| Сума $N_i$ |          |          |         | 21,19                  |

На останніх тарілках рівноважна концентрація у парі перевищує 1, що визначається точністю апроксимації довідкових даних.

Кількість дійсних тарілок:

$$N_{д.т.в.} = \sum N_i / KКД = 70,6 \approx 71 \text{ од.}$$

Об'ємна витрата пари у верхній колоні,  $\text{м}^3/\text{год}$ :

$$ДВв.к. = P \cdot (A2P - K2P - АКГ) = 2074,02,$$

де  $P$  – об'єм кубової рідини,  $\text{м}^3/\text{год}$  (величина розрахована в матбалансі).

Дійсна об'ємна витрата пари у верхній колоні,  $\text{м}^3/\text{с}$ :

$$Всек1 = ДВв.к. \cdot (ТКАв.к. + ТККв.к.) / 2 / 3600 / 273 / P12 = 0,1274,$$

де  $(ТКАв.к. + ТККв.к.) / 2$  – середня температура кипіння суміші кисню та азоту,  $K$ .

Площа перерізу верхньої колоні,  $\text{м}^2$ :

$$\Phi_{в.к.} = Всек1 / Вв.к. = 0,64.$$

Діаметр верхньої колоні,  $\text{м}$ :

$$Дв.к. = (4 \cdot \Phi_{в.к.} / 3,14)^{0,5} = 0,90094.$$

Приймаємо діаметр верхньої ректифікаційної колони зі стандартного ряду діаметрів ректифікаційних колон прийнятих в хімічній промисловості рівною  $D_{в.к.}=1$  м.

Висота верхньої колони, м:

$$H_{в.к.}=(H_{д.т.в.}-1) \cdot d_{в.} + H_{в.} + H_{н.},$$

де  $H_{в.}$  – відстань від верхньої тарілки до кришки ректифікаційної колони, м;

$H_{н.}$  – відстань між днищем ректифікаційної колони і нижньою тарілкою, м.

Тоді  $H_{в.}=H_{н.}=1,2$ .

$$H_{в.к.}=(59-1) \cdot 0,12 + 1,2 + 1,2 = 9,84.$$

Приймаємо висоту верхньої ректифікаційної колони, підбираючи зі стандартного ряду висот ректифікаційних колон прийнятих в хімічній промисловості,  $H_{в.к.}=10$  м.

#### 4.4.2 Розрахунок нижньої ректифікаційної колони

Вихідні дані:

молярна частка азота в кубовому залишку, частки:  $X_{в.}=0,7$ ;

молярна частка азоту в азоті із карманів, частки:  $X_{д.}=0,996$ ;

коефіцієнт надлишку флегми:  $\beta=1,5$ ;

ККД тарілки у нижній колоні:  $K_{к.д.}=0,23$ ;

питома теплота пароутворення азоту, кДж/кмоль:  $y_{N_2}=4733,08$ ;

теплове навантаження конденсатора-випарника, кДж/кмоль:

$$Q_{к.в.}=3679,33;$$

1 кмоль повітря позначаємо, кмоль:  $P^*=1$ ;

концентрація  $O_2$  в потоках, молярна частка:

- в продукті - рідкому кисні  $KKГ = 0,997$ ;

- у кубовій рідині  $KB = 0,3$ ;

- у повітрі  $KВ = 0,2095$ ;

- в азотній флегмі  $АФ = 0,000002$ .

температура конденсації азоту, К:  $TK_{An.k.} = 98,1$ ;

температура конденсації кисню, К:  $TK_{Kn.k.} = 111,5$ ;

тиск в нижній колоні, атм.:  $P11 = 6,8$ ;

швидкість руху парів в нижній колоні, м/с:  $V_{н.к.} = 0,05$ ;

міжтарільчатий простір в нижній колоні, м:  $h_{д.н.} = 0,14$ .

#### Алгоритм розрахунку

Кількість теоретичних тарілок  $N$  для нижньої колони, як і для верхньої визначається числовим інтегруванням виразу (4.1).

Для отримання рівняння  $y^* = f(x^*)$  скористатися нижче наведеними даними для тиску 6 атм. В середовищі Excel передбачити лінію тренда і апроксимувати отриману криву рівнянням третього порядку. Для збільшення якості апроксимації : збільшити розрядність коефіцієнтів у рівнянні регресії.

Таблиця 4.23 – Довідкові дані для побудови рівноважної кривої  $y^*=f(x^*)$

|       |      |      |      |      |      |      |      |      |       |      |      |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|
| $x^*$ | 0    | 0,05 | 0,1  | 0,15 | 0,2  | 0,25 | 0,3  | 0,35 | 0,4   | 0,45 | 0,5  |
| $y^*$ | 0    | 0,11 | 0,22 | 0,3  | 0,38 | 0,45 | 0,51 | 0,57 | 0,62  | 0,67 | 0,71 |
| $x^*$ | 0,55 | 0,6  | 0,65 | 0,7  | 0,75 | 0,8  | 0,85 | 0,9  | 0,95  | 1,0  |      |
| $y^*$ | 0,75 | 0,79 | 0,82 | 0,85 | 0,88 | 0,91 | 0,93 | 0,96 | 0,987 | 1,0  |      |

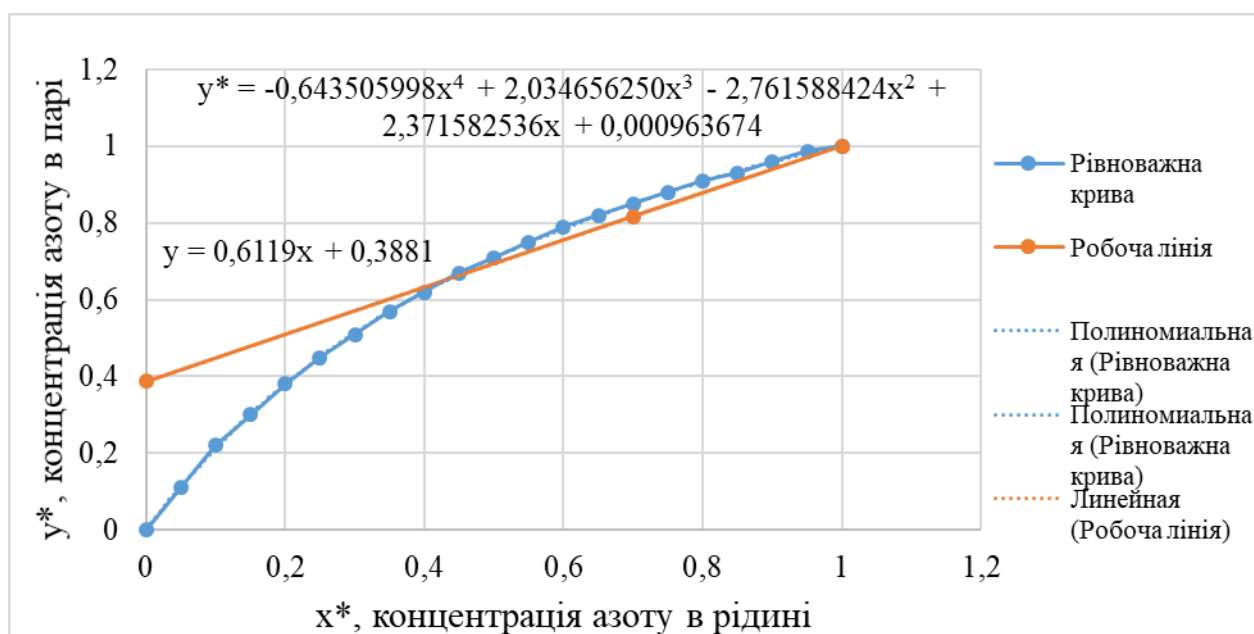


Рисунок 4.3 – Залежність концентрації азоту в парі від концентрації азоту в рідині у нижній колоні.

Для розрахунку робочої лінії скористаємося рівнянням матеріального балансу нижньої частини колони:

$$g + \Pi^* = G + R.$$

Кількість парів азоту, що піднімаються по колоні, кмоль/кмоль:

$$G = Q_{\text{в.к.}} / y_{N_2} = 0,77736.$$

Витрата азотної флегми, частки:

$$N = (KB - KB) / (AF - KB) = 0,30167;$$

Витрата кубової рідини, частки:

$$R=1-N=0,69833.$$

Кількість флегми, що стікає по колоні, частки:

$$g=G+R-\Pi^*=0,4757.$$

Складаємо рівняння матеріального балансу нижньої частини колони по азоту:

$$g \cdot x + \Pi^* \cdot (1-K_B) = G \cdot y + R \cdot (1-K_B),$$

де  $x$  – вміст азоту в рідині;  $y$  – вміст азоту в парі.

Підставивши всі дані, рівняння робочої лінії має вигляд:

$$y=0,612 \cdot x+0,388.$$

Таблиця 4.24 – Дані для побудови робочої лінії

| $x$   | $y$    |
|-------|--------|
| 0,7   | 0,8164 |
| 0,995 | 0,997  |

Наведений вище метод розрахунку коефіцієнтів рівняння робочої лінії дає концентрацію азоту у повітрі на вході у колону  $y=0,8164$  замість  $y=1-0,2095=0,7905\%$ . Отже, необхідно зробити ітераційний розрахунок, змінюючи теплове навантаження конденсатора-випарника  $Q_{к.в.}$ , до отримання  $y=0,7905$ . Ще простіше прийняти одразу  $y=0,7905$  на вході у нижню колону.

По цим даним будуємо робочу лінію.

Числове інтегрування реалізується в лімітах по  $x$  від  $x_1 = X_B=0,7$  до  $x_2=X_D=0,995$  з кроком 0,005, що складає 60 кроків.

Ліміти інтегрування по  $y$  визначаються значеннями  $y$ , що розраховуються згідно рівняння робочої лінії, тобто визначаються лімітами по  $x$ . Дані розрахунку зводимо в таблицю 4.25.



Таблиця 4.25 – Фрагмент програми розрахунку числа теоретичних тарілок

| № кроку    | $x_i$ | $y_i$   | $y^*_i$  | $N_i=dy/(y^*_i - y_i)$ |
|------------|-------|---------|----------|------------------------|
| 1          | 0,7   | 0,8164  | 0,85127  | 0,0858                 |
| 2          | 0,705 | 0,8195  | 0,8543   | 0,0858                 |
| ...        | ...   | ...     | ...      | ...                    |
| 59         | 0,99  | 0,99388 | 0,996318 | 0,6812                 |
| 60         | 0,995 | 0,997   | 1        | 0,917                  |
| Сума $N_i$ |       |         |          | 10,214                 |

Кількість дійсних тарілок, штук:  $N_{д.т. н.} = \sum N_i / K.К.Д. = 44,41 \approx 45$  од.

Дійсна (за робочих умов) об'ємна витрата пара у нижній колоні,  $m^3/c$ :

$$V_{сек} = D/2 \cdot (TK_{Ан.к.} + TK_{Н.к.}) / 3600 / 273 / P_{11} = 0,0535,$$

де  $D$  – витрата азоту,  $m^3/год$  (величина розрахована в матбалансі).

Площа перерізу в нижній колоні,  $m^2$ :  $\Phi_{Н.к.} = V_{сек} / V_{Н.к.} = 1,068$ ,

Діаметр нижньої колони, м:  $D_{Н.к.} = (4 \cdot \Phi_{Н.к.} / 3,14)^{0,5} = 1,166$ .

Приймаємо діаметр нижньої ректифікаційної колони зі стандартного ряду діаметрів ректифікаційних колон прийнятих в хімічній промисловості рівною  $D_{Н.к.} = 1,2$  м. Висота нижньої колони, м:

$$H_{Н.к.} = (N_{д.т.н.} - 1) \cdot h_{д.н.} + H_{в.} + H_{н.},$$

де  $H_{в.} = 1,2$  м – відстань від верхньої тарілки до кришки ректифікаційної колони, м;  $H_{н.} = 1,2$  м – відстань між днищем ректифікаційної колони і нижньою тарілкою, м.  $H_{Н.к.} = (42 - 1) \cdot 0,14 + 1,2 + 1,2 = 8$ .

Приймаємо висоту нижньої ректифікаційної колони, підбираючи зі стандартного ряду висот ректифікаційних колон,  $H_{в.к.} = 8$  м.

## **5 РОЗДІЛЕННЯ ПОВІТРЯ: СХЕМА НИЗЬКОГО ТИСКУ (РЕЖИМ РІДКОГО КИСНЮ)**

### **5.1 Опис технологічної схеми**

На рисунку 5.1 зображена технологічна схема виробництва. За основу прийнята технологічна схема ПРАТ «РІВНЕАЗОТ». Ця схема відрізняється від схеми розділу 3 тим, що до 40% повітря подається безпосередньо у турбодетандер і не потрапляє на розділення. Після утилізації холоду цього потоку повітря скидають у атмосферу. Повітря стиснуте в турбокомпресорі до абсолютного тиску 0,6 МПа з температурою не вище ніж 60 °С надходить у повітряну секцію скрубера поз. 5 системи азото-водяного охолодження, де охолоджується водою до температури, яка розігрівається від 20 °С до 45 °С. Об'ємна витрата повітря на скрубер поз. 5 становить 16 000 м<sup>3</sup>/год.

Після скрубера основний потік повітря надходить в установку розділення повітря. Установка розділення повітря являє собою комплекс обладнання і трубопроводів, змонтованих всередині герметичного корпусу. Вільний простір всередині кожуха заповнюється теплоізоляційним матеріалом – перлітом.

Схема установки побудована за циклом низького тиску. В ній стиснуте повітря поступово охолоджується до температури його зрідження з наступним розділенням рідинного повітря на складові частини методом низькотемпературної ректифікації. В процесі охолодження повітря очищується від води і оксиду карбону (IV). Холод, необхідний для зрідження повітря, одержується за рахунок розширення частини стиснутого повітря в турбодетандерному агрегаті.

Обладнання установки, яке розміщене поза блоком розділення повітря, призначене для попереднього охолодження повітря, проведення відігрівання установки, регенерації адсорберів, випаровування рідини, яка

зливається з апаратів, а також для забезпечення роботи пристроїв системи керування.

Скрубер поз. 5 призначений для попереднього охолодження повітря, яке надходить в установку розділення повітря, відкидним газом і складається з апаратів – скрубера повітряного і скрубера азотного, установлених один на одному.

Охолодження повітря, яке надходить з турбокомпресора, здійснюється в повітряному скрубєрі при контакті з водою на сітчастих тарілках. Абсолютний тиск в повітряному скрубєрі становить від 0,6 МПа до 0,7 МПа. Вода подається на зрошування повітряного скрубєра відцентровим насосом поз.6 або поз.7 (один насос робочий, другий – резервний) з азотного скрубєра. З повітряного скрубєра нагріта вода передавлюється через клапан на зрошування азотного скрубєра.

В азотному скрубєрі вода охолоджується до температури від 18 °С до 23 °С при контакті з відкидним газом, який надходить з установки розділення повітря, за рахунок часткового її випаровування.

Для компенсації втрат води, яка випарувалась, в азотний скрубєр подається на підживлення вода. Із скрубєра поз. 5 повітря надходить в регенераторний вузол установки розділення повітря, який складається з двох пар регенераторів поз.1, 2, 3, 4 з кам'яною насадкою і вмонтованими змішувачами для виходу чистих продуктів.

В кожній парі регенератори працюють по черзі, в той час, як через один регенератор проходить повітря (тепле дуття), то через другий – відкидний газ (холодне дуття). Повітря, пройшовши зверху вниз через насадку регенератора, охолоджується до температури насичення і одночасно очищується від води, оксиду карбону (IV) і частково від вуглеводнів.

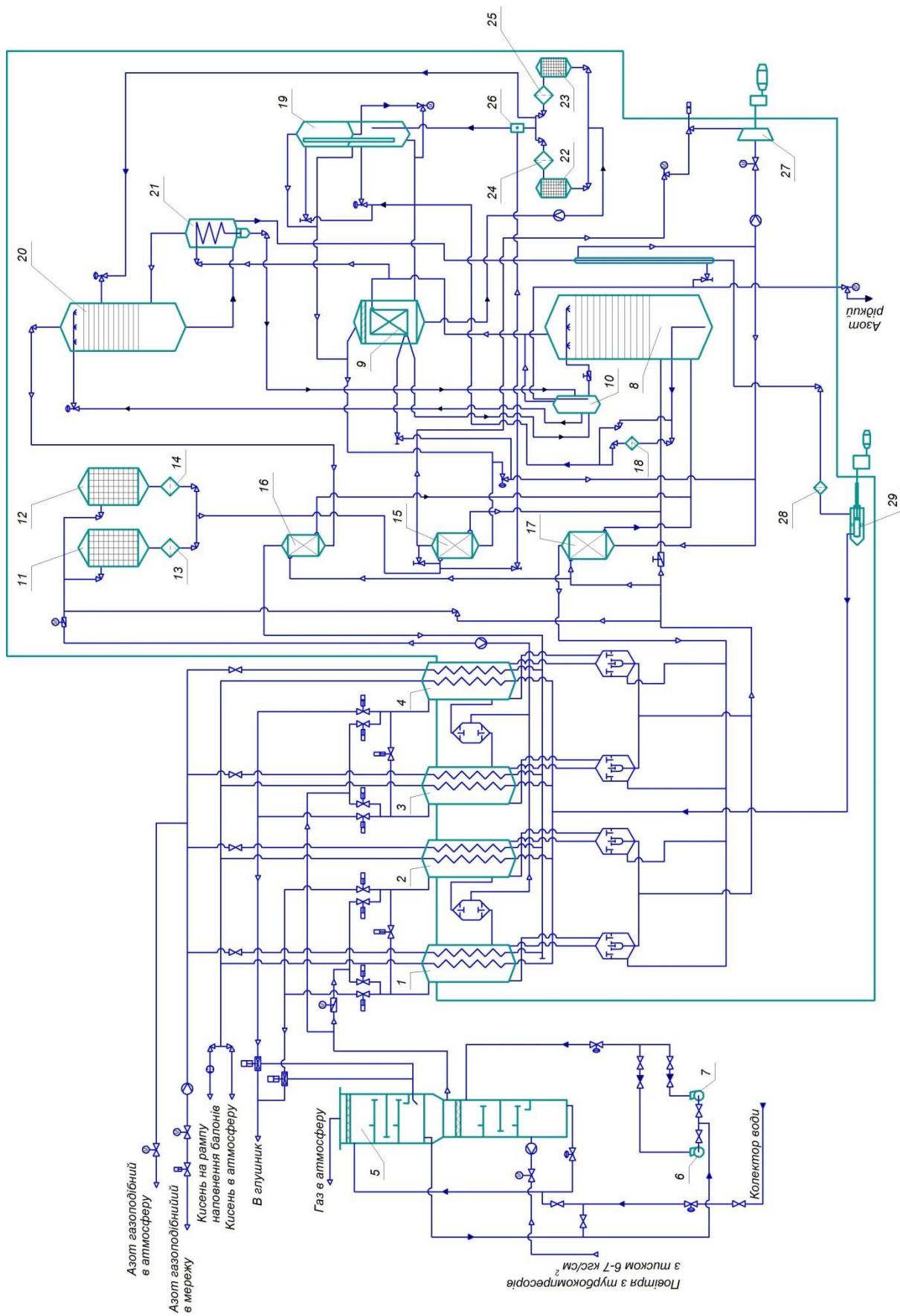


Рисунок 4.1 Технологічна схема виробництва

В період теплового дугтя домішки вимерзають і осідають на насадці і змішувачах і видаляються в період холодного дугтя потоком відкидного газу, який проходить по насадці знизу вгору.

Основний потік повітря, охолодженого і очищеного від води і оксиду вуглецю (IV), надходить на ректифікацію за температури мінус 168 °С – мінус 162 °С в нижню колону поз. 8. Решта повітря (15-20%) „петельного” потоку виводиться з середини регенераторів за температури мінус 80°С – мінус 125°С для створення температурного режиму в регенераторах і запобігання їх забивання. Цей потік направляється в один із двох по черзі працюючих адсорберів оксиду вуглецю (IV) поз. 11, 12 для очищення від оксиду вуглецю (IV) і вуглеводнів.

Оптимальний температурний режим роботи „петельних” потоків адсорберів підтримується підмішуванням до „петельного” потоку перед адсорбером частини повітря з холодного кінця регенераторів. Температура повітряного потоку після змішування досягає мінус 130°С – мінус 138°С.

Після адсорбера поз. 11 (поз. 12) „петельне” повітря очищується від механічних домішок в фільтрі поз. 13 (поз. 14) з фільтрувальним елементом із синтетичного нетканого матеріалу. Далі „петельне” повітря додатково охолоджується в детандерному теплообміннику поз. 15, підігріває газ перед турбодетандером, після чого змішується з основним потоком повітря, яке надходить на ректифікацію в нижню колону поз. 8.

Частина повітря із колектора холодного кінця регенераторів надходить в підігрівачі відкидного газу поз. 17 і чистого азоту поз. 16, де зріджується і стікає в нижню колону поз. 8.

В нижній ректифікаційній колоні поз.8 проходить розділення повітря на кубову рідину, збагачену киснем (об’ємна частка кисню 30%) і газоподібний азот. Нижня колона поз. 8 працює під абсолютним тиском 0,6 МПа. З нижньої колони кубова рідина надходить в фільтр поз. 18, де

очищується від механічних домішок, твердої вуглекислоти і вуглеводнів на фільтрувальних елементах з пористої нержавіючої сталі.

Після фільтра основна частина кубової рідини дроселюється через клапан у нижню частину віддільника пари поз. 19 до абсолютного тиску 0,3 МПа і далі подається в основний конденсатор поз. 9.

Друга частина кубової рідини дроселюється через клапан в верхню частину віддільника пари поз. 19, в якому постійно підтримується максимальний рівень рідини переливним пристроєм, таким чином забезпечується запас рідини, необхідний для поповнення втрат у разі зупинки установки.

В основному конденсаторі поз. 9, який являє собою пластинчасто-ребристий пакет, розміщений в циліндричній посудині, відбувається випаровування рідкого кисню (подається з верхньої колони) під тиском 0,13-0,15 МПа в каналах кипіння за рахунок теплообміну з газоподібним азотом, який конденсується в каналах конденсації під тиском 0,6 МПа.

Газ, який утворюється в результаті випаровування кубової рідини, пройшовши через сепаратор основного конденсатора, надходить в детандерний теплообмінник поз. 15 (пластинчато-ребристий пакет), де нагрівається до температури мінус 130 °С – мінус 160 °С і направляється в турбодетандер поз. 27. В турбодетандері проходить розширення газу (40% від витрати поданого повітря) від абсолютного тиску 0,3 МПа до тиску 0,13 МПа, при цьому газ охолоджується від мінус 155 °С до мінус 178 °С.

Рівень кубової рідини в основному конденсаторі поз. 9 підтримується і регулюється холодопродуктивністю турбодетандера (лопатками направляючого апарата).

Після турбодетандера газ змішується з частиною газу із основного конденсатора, який проходить через клапан поза детандерним теплообмінником і турбодетандером та направляється в підігрівач відкидного газу поз. 17 (пластинчато-ребристий теплообмінник), де

нагрівається до температури мінус 166 °С – мінус 168 °С і далі надходить в регенератори поз. 1, 2, 3, 4.

В регенераторах, проходячи за холодного дуття через насадку, відкидний газ виносить вимерзлі домішки за теплого дуття і нагрівається до температури на 3°С нижче температури повітря, яке входить в регенератор. Після регенераторів відкидний газ входить в азотну секцію скрубера поз. 5, де охолоджує циркулюючу в скруберах воду і потім скидається в атмосферу.

Газоподібний азот з нижньої колони поз. 8 надходить в зону конденсації основного конденсатора поз. 9, де конденсується і стікає в збірник поз. 10. Із збірника поз. 10 частина рідкого азоту подається в нижню колону на зрошення. Також частина рідкого азоту (азотна флегма) із збірника дроселюється до тиску 0,15 МПа і подається на зрошення верхньої колони поз. 20.

Для здійснення циркуляції кубової рідини в контурі основного конденсатора використовується парліфтний (газліфтний) ефект.

Кубова рідина з основного конденсатора поз. 9 надходить в адсорбери поз. 22, поз. 23, які працюють одночасно, очищується в них від вуглеводнів і через парліфт-форсунку поз. 26 повертається в віддільник пари поз. 19.

Адсорбери поз. 22, поз. 23 заповнені адсорбентом – силікагелем і по черзі відключаються в процесі роботи для проведення регенерації. Тривалість роботи кожного адсорбера до відключення його на регенерацію силікагелю складає 30 діб.

Після адсорберів поз. 22, поз. 23 кубова рідина проходить через фільтри поз. 24, поз. 25, які призначені для очищення рідини від механічних домішок. Як фільтрувальний матеріал в них використовується сітка № 0071 із сталі 12Х18Н10Т.

Частина кубової рідини після фільтрів поз. 24, поз. 25 направляється через дросельний клапан на розділення в верхню колону поз. 20. Дросельним клапаном тиск кубової рідини понижається до 0,15 МПа ( $1,5 \text{ кгс/см}^2$ ). Із нижньої частини цієї колони кубова рідини надходить в міжтрубний простір конденсатора поз. 21, де випаровується і повертається в верхню колону поз. 20 під нижню тарілку.

В трубному просторі змійовика конденсатора поз. 21 конденсується газоподібний азот, який відбирається з нижньої колони поз. 8 і повертається в збірник поз. 10.

Частина рідкого кисню з температурою мінус  $188^\circ\text{C}$  виводиться із конденсатора поз. 21 і направляється через фільтр поз. 28 в поршневий насос зрідженого газу поз. 29, звідки під тиском не вище ніж 16,5 МПа ( $165 \text{ кгс/см}^2$ ) надходить в змійовики регенераторів поз. 1, 2, 3, 4, де газифікується, нагрівається і потім направляється на рампи наповнення балонів (на схемі не показані). Газоподібний азот, з об'ємною часткою кисню не більше 0,4 %, який відводиться з верхньої колони поз. 20 надходить в підігрівач чистого азоту поз. 16 (пластинчасто-ребристий теплообмінник), де нагрівається до температури мінус  $168^\circ\text{C}$  і потім направляється в змійовики регенераторів поз. 1, 2, 3, 4. В регенераторах газоподібний азот нагрівається до температури на  $5-8^\circ\text{C}$  нижче температури повітря, яке надходить в регенератори.

Особливістю цієї схеми, на відміну від описаної в розділі 3, є те, що повітря після турбодетандеру не направляється у верхню колону.

## 5.2 Матеріальний баланс установки розділення повітря

### ВИХІДНІ ДАНІ.

Кількість переробленого повітря,  $\text{м}^3/\text{год.}$ :  $\Pi = 16000$ .

Концентрації  $\text{O}_2$  в потоках, %об.:

Продукту – кисню .....  $x^K = 99,7$ .



Відкидного азоту .....  $y^A = 0,4$ .  
 Кубової рідини .....  $x^R = 30,0$ .  
 Азотної флегми .....  $x^N = 0,5$ .  
 Повітря .....  $y^П = 20,95$ .  
 Витрата повітря в турбодетандер, % ....  $Втр = 40$ .

#### Алгоритм розрахунку

Рівняння загального матеріального балансу (в м<sup>3</sup>/год):

$$П = A + Kp \quad \rightarrow \quad A = П - Kp,$$

де А – витрата відкидного азоту, Кр – витрата рідкого кисню.

Рівняння матеріального балансу по кисню:

$$П \cdot y^П = A \cdot y^A + Kp \cdot x^K$$

На 1 кмоль вихідного повітря (П=1):

$$1 = A + Kp \quad \rightarrow \quad A = 1 - Kp$$

$$y^П = (1 - Kp) \cdot y^A + Kp \cdot x^K$$

$$Kp = (y^П - y^A) / (x^K - y^A)$$

$$Kp = (20,95 - 0,4) / (99,7 - 0,4) = 0,2069 \text{ (кмоль/кмоль)}$$

$$A = 1 - 0,2069 = 0,7931 \text{ (кмоль/кмоль)}$$

Витрата повітря в турбодетандер, м<sup>3</sup>/год.:

$$втр^* = П \cdot втр / 100 = 16000 \cdot 40 / 100 = 6400$$

Кількість рідкого кисню з урахуванням витрати повітря в турбодетандер складе, м<sup>3</sup>/год.

$$Kp^* = П \cdot (1 - втр / 100) \cdot Kp = 16000 \cdot (1 - 40 / 100) \cdot 0,2101 = 1986,24$$

Кількість відкидного азоту з урахуванням витрати повітря складе, м<sup>3</sup>/год.:

$$A^* = П \cdot (1 - втр / 100) \cdot A = 16000 \cdot (1 - 40 / 100) \cdot 0,7931 = 7613,76$$

Таблиця 5.1 – Матеріальний баланс установки

| Прихід             |                      |       | Витрата                      |                      |       |
|--------------------|----------------------|-------|------------------------------|----------------------|-------|
| Стаття             | м <sup>3</sup> /год. | %об   | Стаття                       | м <sup>3</sup> /год. | %об   |
| Повітря,<br>в т.ч. | 16000                | 100   | Рідкий<br>кисень, в т.ч.     | 1986,24              | 12,41 |
| кисень             | 3352                 | 20,95 | кисень                       | 1980,28              | 99,7  |
| азот               | 12648                | 79,05 | азот                         | 5,96                 | 0,3   |
|                    |                      |       | Відкидний<br>азот,<br>в т.ч. | 7613,76              | 47,59 |
|                    |                      |       | кисень                       | 38,07                | 0,5   |
|                    |                      |       | азот                         | 7575,69              | 99,5  |
|                    |                      |       | Витрата в т/д                | 6400,00              | 40,0  |
| Всього             | 16000                | 100   | Всього                       | 16000                | 100   |

Матеріальний баланс нижньої колони

*Мета розрахунку: визначення кількості та складу потоків кубової рідини та азотної флегми без врахування втрат повітря.*

Рівняння матеріального балансу (на 1 кмоль повітря  $\Pi^* = 1$ ):

$$\Pi^* = R + N \quad \rightarrow \quad R = \Pi^* - N = 1 - N,$$

де  $R$  – витрата кубової рідини,  $N$  – витрата азотної флегми, кмоль/кмоль, тобто  $R$  і  $N$  – частка відповідного потоку від загальної витрати повітря.

Рівняння матеріального балансу по кисню:

$$\Pi^* \cdot y^\Pi = R \cdot x^R + N \cdot x^N$$

$$y^\Pi = (1 - N) \cdot x^R + N \cdot x^N$$

$$N = (y^\Pi - x^R) / (x^N - x^R)$$

$$N = (20,95 - 30,0) / (0,5 - 30,0) = 0,3068 \text{ (кмоль/кмоль)}$$

$$R = 1 - N = 1 - 0,3068 = 0,6932 \text{ (кмоль/кмоль)}$$

Таблиця 5.2 – Матеріальний баланс нижньої колони

| Прихід         |                     |       | Витрата               |                     |       |
|----------------|---------------------|-------|-----------------------|---------------------|-------|
| Компонент      | м <sup>3</sup> /год | %     | Компонент             | м <sup>3</sup> /год | %     |
| Повітря в т.ч. | 9600                | 100   | Азотна флегма в т. ч. | 2945,28             | 30,68 |
| Кисень         | 2011,2              | 20,95 | Кисень                | 14,7264             | 0,5   |
| Азот           | 7588,8              | 79,05 | Азот                  | 2930,5536           | 99,5  |
|                |                     |       | Кубова рід в т.ч.     | 6654,72             | 69,32 |
|                |                     |       | Кисень                | 1996,416            | 30    |
|                |                     |       | Азот                  | 4658,304            | 70    |
|                |                     |       |                       |                     |       |
| Всього         | 9600                | 100   | Всього                | 9600                | 100   |

Таблиця 5.3 – Матеріальний баланс верхньої колони

| Прихід                 |                      |       | Витрата               |                      |       |
|------------------------|----------------------|-------|-----------------------|----------------------|-------|
| Стаття                 | м <sup>3</sup> /год. | %об   | Стаття                | м <sup>3</sup> /год. | %об   |
| Азотна флегма, в т.ч.: | 2945,28              | 30,68 | Рідкий кисень, в т.ч. | 1986,24              | 20,69 |
| кисень                 | 14,7264              | 0,5   | кисень                | 1980,281             | 99,7  |
| азот                   | 2930,554             | 99,5  | азот                  | 5,95872              | 0,3   |
| Кубова рідина, в т.ч.  | 6654,72              | 69,32 | Відкидний азот, в т.ч | 7613,76              | 79,31 |
| кисень                 | 1996,416             | 30    | кисень                | 7583,305             | 99,6  |
| азот                   | 4658,304             | 70    | азот                  | 30,45504             | 0,4   |
| Всього                 | 9600                 | 100   | Всього                | 9600                 | 100   |

### 5.3 Енергетичні (теплові) розрахунки

#### ВИХІДНІ ДАНІ:

Продуктивність за рідким киснем, м<sup>3</sup>/год .....  $Kp^*=1986,24$

Продуктивність за газоподібним азотом, м<sup>3</sup>/год .....  $A^*=7613,76$

Кількість переробленого повітря, м<sup>3</sup>/год .....  $\Pi=16000$

Різниця температур на теплому кінці регенераторів, град .....  $\Delta T = 5$

Абсолютний тиск повітря, МПа ..... 0,6

Температура повітря, яке надходить, °С .....  $T_{\Pi} = 30$  (303 K)

#### Алгоритм розрахунку

Визначаємо втрати холоду. Кількість повітря зворотного потоку рівна, м<sup>3</sup>/год.:

$$\Pi_{\text{обр}} = \Pi - Kp^* - A^* = 16000 - 1986,71 - 7613,29 = 6400$$

Температура зворотного потоку на виході із регенераторів, К:

$$T_{\text{обр}} = T_{\Pi} - \Delta T,$$

$$T_{\text{обр}} = 303 - 5 = 298$$

Приймаючи абсолютний тиск повітря зворотного потоку на теплому кінці регенераторів 0,12 МПа, знаходимо по діаграмі  $T - S$  (рисунок 3.3) ентальпії повітря:

- прямий потік:  $p_a = 0,12$  МПа;  $T_{\Pi} = 303$  К;  $i_n' = 514,2$  кДж/кг;
- зворотний потік:  $p_a = 0,12$  МПа;  $T_{\text{обр}} = 298$  К;  $i_n'' = 509,4$  кДж/кг.

Втрати від недорекуперації розраховуємо за формулою, кДж/кг:

$$q_{\text{нед}} = (\Pi_{\text{обр}} \cdot (i_n' - i_n'') + Kp^* \cdot (i_k' - i_k'') + A^* \cdot (i_A' - i_A'')) / \Pi$$

По діаграмі  $T - S$  для кисню і азоту (рисунок 3.1 і 3.2) знаходимо їх ентальпії:

- $p_a = 0,12$  МПа;  $T = 303$  К;  $i_k' = 112,3$  ккал/кг або 470,2 кДж/кг;
- $p_a = 0,12$  МПа;  $T = 303$  К;  $i_A' = 15685$  Дж/моль або 439,4 кДж/кг;
- $p_a = 0,12$  МПа;  $T = 298$  К;  $i_k'' = 111,0$  ккал/кг або 464,7 кДж/кг;

-  $p_a = 0,12 \text{ МПа}$ ;  $T = 298\text{K}$ ;  $i_A'' = 15520 \text{ Дж/моль}$  або  $434,8 \text{ кДж/кг}$ .

Визначаємо втрати від недорекуперації,  $\text{кДж/кг}$ :

$$q_{\text{нед}} = (6400 \cdot (514,2 - 509,4) + 1986,24 \cdot (470,2 - 464,7) + 7613,76 \cdot (439,4 - 434,8)) / 16000 = 4,79$$

Втрати через ізоляцію приймемо  $q_{\text{із}} = 3,1 \text{ кДж/кг}$ .

Таким чином, годинна втрата холоду в установці складе,  $\text{кДж/год.}$ :

$$Q_{\text{Г}} = \Pi \cdot \rho_{\text{п}} \cdot (q_{\text{із}} + q_{\text{нед}}),$$

де  $\rho_{\text{п}}$  – густина повітря,  $\text{кг/м}^3$ .

$$Q_{\text{Г}} = 16000 \cdot 1,29 \cdot (3,1 + 4,79) = 162885,22 \text{ (кДж/год)}$$

Розрахуємо холодопродуктивність циклу за формулою,  $\text{кДж/год.}$ :

$$Q_{\text{х.ц.}} = \Pi \cdot \rho_{\text{п}} \cdot [(i_n' - i_n'') + M \cdot (i_3 - i_4') \cdot \eta_{\text{ад}}],$$

Температуру перед турбодетандером приймаємо рівною  $118\text{K}$  і адіабатний ККД турбодетандера  $\eta_{\text{ад}} = 0,8$ . По діаграмі  $T - S$  (рисунок 3.3) визначаємо ентальпії повітря:

$$p_a = 0,6 \text{ МПа}; \quad T_{\text{п}} = 303 \text{ K}; \quad i_n''' = 513,4 \text{ кДж/кг};$$

$$p_a = 0,3 \text{ МПа}; \quad T_3 = 118 \text{ K}; \quad i_3 = 324,9 \text{ кДж/кг (77,65 ккал/кг)};$$

$$p_a = 0,13 \text{ МПа}; \quad T_4 = 95 \text{ K}; \quad i_4' = 302,75 \text{ кДж/кг (72,36 ккал/кг)}.$$

Тоді кількість повітря, яке надходить в турбодетандер, можна визначити з попереднього рівняння:

$$\begin{aligned} M &= [Q_{\text{Г}} - \Pi \cdot \rho_{\text{п}} \cdot (i_n' - i_n'')] / [(i_3 - i_4') \cdot \eta_{\text{ад}}] = \\ &= [162885,22 - 16000 \cdot 1,29 \cdot (514,2 - 513,4)] / [(324,9 - 302,75) \cdot 0,8] = \\ &= 6260,33 \text{ кг/год або } 6403,34 \text{ м}^3/\text{год}. \end{aligned}$$

Отриманий результат співпадає з прийнятою у розрахунках матеріального балансу витратою повітря у турбодетандер, що дорівнює  $6400 \text{ м}^3/\text{год}$ .

## 5.4 Конструктивні розрахунки

### 5.4.1 Розрахунок нижньої ректифікаційної колони

Вихідні дані.

Питома теплота пароутворення азоту при  $P=0,6$  МПа,

$$q_{N_2} = 4735 \text{ кДж/кмоль.}$$

Теплове навантаження конденсатора-випарника:

$$Q_{\text{кв}} = 3680 \text{ кДж/кмоль.}$$

К.к.д. тарілки (ступінь досягнення рівноваги),  $\eta = 0,3$ .

Крок інтегрування по вмісту азоту в рідині,  $dx = 0,5\%$ .

#### Алгоритм розрахунку

Рівняння матеріального балансу нижньої частини колони

$$g + \Pi^* = G + R, \text{ звідки } g = G + R - \Pi^*,$$

де  $G$  - кількість пари азоту, що піднімається по колоні, кмоль/кмоль:

$$G = Q_{\text{кв}}/q_{N_2} = 3680 / 4735 = 0,777;$$

$g$  - кількість флегми, що стікає по колоні, кмоль/кмоль:

$$g = G + R - \Pi^* = 0,777 + 0,6932 - 1 = 0,4704.$$

Рівняння матеріального балансу нижньої частини колони по азоту ( $x$  - вміст азоту в рідині, %,  $y$  - вміст азоту в парі, %):

$$g \cdot x + \Pi^* \cdot (100 - y^{\text{П}}) = G \cdot y + R \cdot (100 - x^{\text{Р}}),$$

Рішення останнього рівняння відносно  $y$  дає рівняння робочої лінії (загальний вид):

$$\begin{aligned} y &= (g \cdot x)/G + \Pi^* \cdot (100 - y^{\text{П}})/G - R \cdot (100 - x^{\text{Р}})/G = \\ &= g/G \cdot x + (\Pi^* \cdot (100 - y^{\text{П}}) - R \cdot (100 - x^{\text{Р}}))/G. \end{aligned}$$

Після підстановки знайдених вище значень  $R$ ,  $G$  та  $g$  отримуємо рівняння виду:  $y = A \cdot x + B$ . Вміст азоту в рідині відповідає кубовій рідині ( $x_1$ ) і азотній флегмі ( $x_2$ ). Довести самостійно значення коефіцієнтів  $A$  і  $B$ . Далі надано форму розрахунку  $y$  і  $x$  для двох точок.

| $x$ , вміст азоту в рідині, % | $y$ , вміст азоту в парі, %                         |
|-------------------------------|-----------------------------------------------------|
| $x_1 = 100 - x^R$             | $y_1 = A \cdot x_1 + B$                             |
| $x_2 = 100 - x^N$             | $y_2 = A \cdot x_2 + B$                             |
| $x_1 = 100 - 30 = 70$         | $y_1 = 0,605271 \cdot 70 + 39,275508 = 81,6444973$  |
| $x_2 = 100 - 0,5 = 99,5$      | $y_2 = 0,605271 \cdot 99,5 + 39,275508 = 99,499227$ |

Таблиця 5.4 – Дані для побудови робочої лінії

| $x$ , вміст азоту в рідині, % | $y$ , вміст азоту в парі, % |
|-------------------------------|-----------------------------|
| 70                            | 81,64449728                 |
| 99,5                          | 99,49922799                 |

Наведений вище метод розрахунку коефіцієнтів рівняння робочої лінії дає концентрацію азоту у повітрі на вході у колону  $y=81,644$  замість  $y=100-20,95=79,05\%$ . Отже, необхідно зробити ітераційний розрахунок, змінюючи теплове навантаження конденсатора-випарника  $Q_{к.в.}$ , до отримання  $y=79,05$ . Ще простіше прийняти одразу  $y=79,05$  на вході у нижню колону.

Таблиця 5.5 – Довідкові дані для побудови рівноважної кривої (тиск 6 атм)

|       |   |    |      |    |    |      |    |    |      |    |     |
|-------|---|----|------|----|----|------|----|----|------|----|-----|
| $x^*$ | 0 | 10 | 20   | 30 | 40 | 50   | 60 | 70 | 80   | 90 | 100 |
| $y^*$ | 0 | 20 | 37,5 | 51 | 61 | 70,5 | 79 | 86 | 91,5 | 96 | 100 |

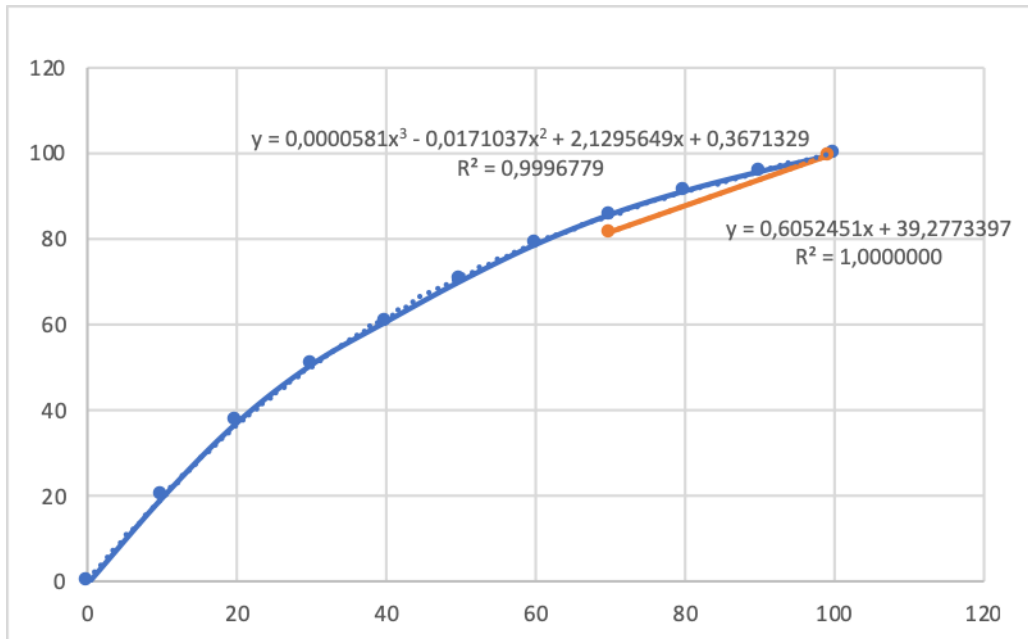


Рисунок 5.2 – Рівноважна крива та робоча лінія нижньої колони.  
Кількість теоретичних тарілок  $N$  визначається інтегруванням виразу:

$$N = \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{y^* - y}$$

Числове інтегрування реалізується в лімітах по  $x$  від  $x_1 = (100 - x^R) = 100 - 30 = 70$  до  $x_2 = (100 - x^N) = 100 - 0,5 = 99,5$  з кроком інтегрування  $dx = 0,5$ . Кількість кроків  $K = 1 + (x_2 - x_1)/dx = 1 + (99,5 - 70)/0,5 = 60$ .

Ліміти інтегрування по  $y$  визначаються значеннями  $y_1$  і  $y_2$  згідно таблиці 5.4, що розраховуються згідно рівняння робочої лінії, тобто визначаються лімітами по  $x$ . В такому разі крок інтегрування дорівнює:

$$dy = (y_2 - y_1)/(K-1) = (99,50 - 81,6444973)/(60-1) = 0,302622554$$



Фрагмент програми розрахунку числа теоретичних тарілок:

| № кроку                                            | $x_i$ | $y_i$       | $y_i^*$     | $N_i = dy/(y_i^* - y_i)$ |
|----------------------------------------------------|-------|-------------|-------------|--------------------------|
| 1                                                  | 70    | 81,64449728 | 85,5568459  | 0,077350611              |
| 2                                                  | 70,5  | 81,94711984 | 85,85018594 | 0,077534571              |
| 3                                                  | 71    | 82,24974239 | 86,1411182  | 0,077767496              |
| 4                                                  | 71,5  | 82,55236495 | 86,42968626 | 0,078049388              |
| 5                                                  | 72    | 82,8549875  | 86,7159337  | 0,078380412              |
|                                                    |       |             |             |                          |
| 58                                                 | 98,5  | 98,89398288 | 99,70942364 | 0,371115316              |
| 59                                                 | 99    | 99,19660543 | 99,9350662  | 0,409801805              |
| 60                                                 | 99,6  | 99,5597525  | 100,2059414 | 0,468319002              |
| Число теоретичних тарілок $\sum N_i =$             |       |             |             | 8,7713755370             |
| Число дійсних тарілок з урахуванням к.к.д. $N_D =$ |       |             |             | 29,23791846              |

Перевищення 100% рівноважної концентрації на 60 кроці пояснюється недостатньо високим рівнем апроксимації вихідних даних.

#### 5.4.2 Розрахунок верхньої ректифікаційної колони

Вихідні дані

Концентрації  $N_2$  в потоках, %об.:

Кубової рідини .....  $x^R = 70,0$

Азотної флегми .....  $x^N = 99,6$

У відхідному кисні (продукті):  $x^B = 100 - x^K = 0,3$ ;

У відхідному азоті:  $y^B = 100 - y^A = 99,5$ .

Середній ККД тарілки у верхній колоні: ККД=0,45.

Кількість теоретичних тарілок  $N$  визначається інтегруванням виразу:

$$N = \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{y^* - y}$$

Залежність рівноважного вмісту азоту у газовій фазі від його концентрації в рідкій фазі надано в таблиці 5.6.

Таблиця 5.6 – Дані для побудови рівноважної кривої (1,5 атм)

|       |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |
|-------|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|
| $x^*$ | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
| $y^*$ | 0 | 29 | 48 | 62 | 72 | 79 | 85 | 90 | 94 | 97 | 100 |

Робоча лінія верхньої ректифікаційної колони складається з двох відрізків, так як передбачається подача компонентів в двох різних частинах колони. Концентрація азоту над рідиною в місті вводу кубової рідини у прийнята рівною  $y = 0,95 \cdot y^*$ . Згідно з таблицею 5.6 при  $x^R = 70$   $y^* = 90$ ; 0,95 – коефіцієнт перерахунку. Тоді  $y = 0,95 \cdot 90 = 85,5$ . Значення  $y=0,4$  прийнято дещо вищим за  $x^B = 0,3$ .

Таблиця 5.7 - Дані для побудови робочої лінії відгінної частини колони (нижче вводу кубової рідини)

|             |      |
|-------------|------|
| $x$         | $y$  |
| $x^B = 0,3$ | 0,4  |
| $x^R = 70$  | 85,5 |

Таблиця 5.8 - Дані для побудови робочої лінії концентраційної частини колони (вище вводу кубової рідини)

|              |              |
|--------------|--------------|
| $x$          | $y$          |
| $x^R = 70$   | 85,5         |
| $x^N = 99,5$ | $y^B = 99,6$ |

Числове інтегрування реалізується в лімітах по  $x$  від  $x_1 = x^B = 0,3$  до  $x_2 = x^N = 98,5$ . Крок по  $x$ :

$$dx = (x_2 - x_1) / (50 - 1) = 2,024489$$

Ліміти інтегрування по  $y$  визначаються значеннями  $y$  згідно таблиць 5.7 і 5.8, тобто визначаються лімітами по  $x$ . В даному випадку крок інтегрування  $dy = (99,5-0,5)/(50-1) = 2,024489$ .

Кількість дійсних тарілок, штук:  $N_{д.} = \sum N_i / \text{ККД}$ .

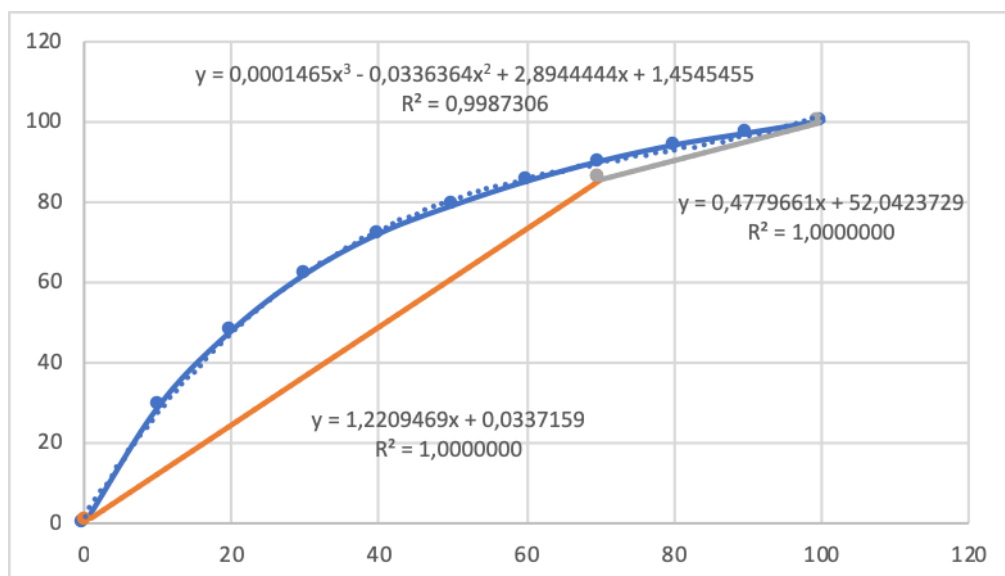


Рисунок 5.2 – Рівноважна крива верхньої колони, робоча лінія відгінної частини колони, робоча лінія концентраційної частини колони.

Фрагмент програми розрахунку числа теоретичних тарілок:

| № кроку       | $x_i$       | $y_i$       | $y^*_i$     | $N_i = dy / (y^*_i - y_i)$ |
|---------------|-------------|-------------|-------------|----------------------------|
| 1             | 0,3         | 0,4         | 2,3198555   | 1,054501131                |
| 2             | 2,324489796 | 2,868459565 | 8,002746011 | 0,394307917                |
| 3             | 4,348979592 | 5,33734957  | 13,41828927 | 0,250526532                |
| 48            | 95,45102041 | 97,57013673 | 98,67734218 | 1,828468069                |
| 49            | 97,4755102  | 98,53581837 | 99,67917929 | 1,770648057                |
| 50            | 99,5        | 99,5015     | 100,7564634 | 1,613186342                |
| $N_{теор.}$   |             |             |             | 24,51132507                |
| $N_{дійсних}$ |             |             |             | 54,46961126                |

Перевищення 100% рівноважної концентрації на 50 кроці пояснюється недостатньо високим рівнем апроксимації вихідних даних.

На практиці число тарілок ректифікаційних колон залежить від необхідної чистоти продуктів розділення, нижні колони мають від 24 до 36, а верхні – від 36 до 58 тарілок, можливе використання 60-80. За розрахунком кількість тарілок нижньої колони рівна 30, що входить в межі 24-36, а верхньої 55, що входить в межі вказані вище.

Розрахунок параметрів ректифікаційних колон можна виконати за алгоритмами, наданими в розділі 3.

### СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ТА ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Промышленная теплоэнергетика и теплотехника: Справочник / Под общ. ред. чл.-корр. РАН А.В. Клименко и проф. В.М. Зорина – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Издательство МЭИ, 2004. – 632 с.
2. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ Л. Л. Технологія зв'язаного азоту: підручник / Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, О. Я. ЛОБОЙКО та ін. – Харків.: НТУ “ХП”, 2007. – 536 с.
3. Методи розрахунків у технології неорганічних виробництв: Ч. 1. Зв'язаний азот [Текст] : підручник / О. Я. Лобойко, Л. Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, І. О. Слабун; За ред. О. Я. Лобойко і Л. Л. ТОВАЖНЯНСЬКОГО. – 3-тє вид., доп. і перероб. – Х. : НТУ “ХП”, 2001. – 511 с.
4. Концевой А.Л. Прикладні розділи технології неорганічних речовин. Навчальний посібник для студентів хіміко-технологічного факультету напряму 6.051301 професійного спрямування «Хімічні технології неорганічних речовин». (Свідоцтво НМУ № Е13/14-036). / А.Л. Концевой, С.А. Концевой. – Київ, НТУУ «КП», 2013. – 303 с.
5. Глизманенко Д.Л. Получение кислорода. М. “Химия”, 1972. – 752 с.
6. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии: Учебник для вузов. Изд. 2-е В 2-х кн.: Часть 1. Теоретические основы процессов химической технологии. Гидромеханические и тепловые процессы и аппараты. М.: Химия, 1995. – 400 с.

## **Б. ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ВИРОБНИЦТВО ВОДНЮ**

### **ЗМІСТ**

|                                                                  |      |
|------------------------------------------------------------------|------|
| Загальні відомості.....                                          | 118  |
| 1 Фізико – хімічні основи отримання водню електролізом води..... | 118  |
| 2 Енергетичний баланс комірки.....                               | 121  |
| 2.1 Теоретична напруга розкладання.....                          | 122  |
| 2.2 Перенапруги виділення водню та кисню.....                    | 123  |
| 2.3 Концентраційна та дифузійна поляризації.....                 | 125  |
| 2.4 Спад напруги в електроліті та діафрагмі.....                 | 126. |
| 3 Опис технологічної схеми виробництва.....                      | 132  |
| 4 Конструкція ванн для електрохімічного розкладу води.....       | 136  |
| 5 Термодинамічні розрахунки .....                                | 138  |
| 6 Матеріальні розрахунки.....                                    | 141  |
| 7 Теплові розрахунки.....                                        | 145  |
| Список рекомендованої та використаної літератури.....            | 146  |

## ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ

Світове виробництво водню на теперішній час сягає до 30 млн. т на рік. Із цієї кількості, 95% використовується у хімічній промисловості, в тому числі для синтезу аміаку 55% і метанолу 8,5%. Кількість водню, що отримується електролітичним методом із води складає близько 3% світового виробництва.

Не кожен хімічний процес, який відбувається з утворенням водню, може бути покладено в основу промислового його отримання. Економічність промислового методу визначається застосуванням доступної і дешевої сировини, можливістю її переробки з високим виходом продукту потрібної якості та без утворення відходів.

Якби водень був так само доступний як природний газ, він би став ідеальним паливом, яке не забруднює довкілля. Особливий інтерес представляє водень як акумулятор енергії - вторинний енергоносіє, який можна ефективно використовувати, наприклад, на електростанціях для покриття пікових навантажень. Крім того, застосування водню як енергоносія дає можливість передавати енергію на великі відстані з більш високим ККД, чим забезпечують сучасні системи.

Із хімічних методів виробництва водню найбільше розповсюдження до середини 50-х років XX століття мав метод конверсії оксиду вуглецю (II) водяною парою.

Починаючи з середини 50-х років XX століття, завдяки розвитку видобутку природного газу існуючі заводи і ті, що тільки проектувались, почали переводити на виробництво водню або азотоводневої суміші за методом конверсії метану з використанням газоподібних окиснювачів ( $O_2$ ;  $H_2O$ ;  $CO_2$ ).

У зв'язку з вичерпуванням світових запасів нафти та природного газу у перспективі вироблення технологічних газів і моторних палив повинно

бути забезпечено газифікацією зі зрідженням та гідрогенізацією низькосортних твердих палив.

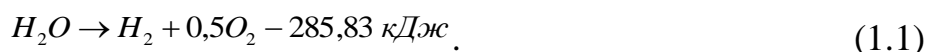
Особливість одержання водню електролітичним методом полягає в тому, що в одному апараті отримують у чистому вигляді і водень, і кисень. Кількість водню, що отримують електролітичним методом із води складає близько 3% світового виробництва. Цей метод отримав застосування в ряді країн, що володіють значними ресурсами гідроенергії. Важливий цей метод і тому, що він є найбільш універсальним щодо використання первинних джерел енергії.

Водень має величезну перспективу у виробництві екологічно чистої енергії. Його запаси на Землі практично невичерпні. Він має високу питому (по масі) енергоємність, у 3-5 разів більшу за енергоємність бензину та нафти. В якості джерела енергії водень може використовуватися у металургії та хімічній промисловості, авіації, космічних апаратах та аерокосмічній промисловості в цілому, автомобільному та інших видах транспорту, в побуті. Поєднання принципів водневої енергетики з використанням енергії відновлювальних ресурсів дозволить у майбутньому замінити рідке вуглеводневе паливо, яке у світі буде вичерпано не більше ніж через 50-100 років.

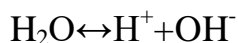
## **1 ФІЗИКО – ХІМІЧНІ ОСНОВИ ОТРИМАННЯ ВОДНЮ ЕЛЕКТРОЛІЗОМ ВОДИ**

Особливість одержання водню електролітичним методом полягає в тому, що в одному апараті отримують у чистому виді і водень, і кисень.

При проходженні електричного струму через розчини електролітів на електродах відбувається розряд іонів і протікають пов'язані з цим хімічні реакції. Процес електролізу води з отриманням водню та кисню описується наступним сумарним рівнянням:

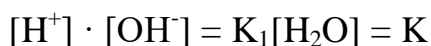
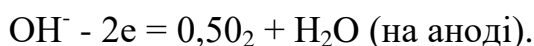
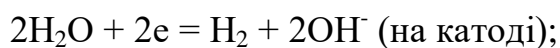


Чиста вода дуже незначно дисоціює на іони згідно з реакцією:

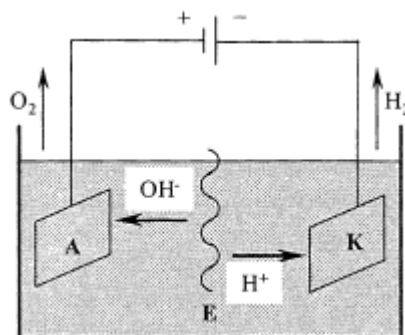


Якщо через електроліт пропускати постійний електричний струм, то в цьому разі відбувається переміщення іонів до полюсів.

Негативно заряджені іони  $OH^-$  переміщуються до позитивного полюса (анод), а позитивно заряджені іони  $H^+$  - до негативного полюса (катод). Схема переміщування іонів у електролітичній ванні наведена на рисунку 1.1. На катоді відбувається відновлення води з виділенням водню, на аноді вода окиснюється з виділенням кисню:



Ступінь дисоціації чистої води дуже незначна і її константа при 290 К дорівнює  $0,56 \cdot 10^{-14}$ , а при 300 К –  $1,1 \cdot 10^{-14}$ .



A - анод; K - катод; E – електроліт (розчин KOH)

Рисунок 1.1 - Схема переміщування іонів у електролітичній ванні.

Внаслідок незначного ступеня дисоціації води її питома електропровідність незначна і при 290 К складає  $0,04 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Тому при електролізі використовують водні розчини електролітів – кислот, лугів, солей. Окрім високої електропровідності, яка дозволить знизити

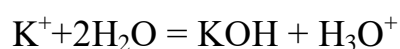
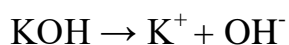


втрати напруги на подолання омичного опору електроліту в комірці, електроліти, що застосовуються для електролізу води, повинні мати доступну ціну, такий іонний склад, щоб на катоді протікав тільки процес утворення водню (це визначається значенням електрохімічного потенціалу відповідної реакції відновлення або окиснення), а на аноді – кисню та бути мало агресивними.

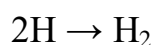
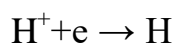
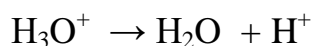
Змінюючи склад, концентрацію та температуру електроліту та підбираючи умови, що визначають перенапругу (перш за все – матеріал електродів), можна змінювати перебіг електродних процесів у бажаному напрямку.

У промислових процесах електролізу води у теперішній час застосовують лише лужні електроліти – калію та натрію гідроксиди. Під час тривалої експлуатації установок електролізу води в розчині електроліту накопичуються сторонні іони, що вносяться з домішками гідроксидів та домішками живильної води. Тому періодично розчин електроліту треба замінювати або очищувати.

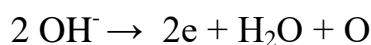
Згідно з сучасними теоріями, у луговому розчині під впливом електричного струму відбувається дисоціація молекул води й утворення гідроксид-іонів  $\text{OH}^-$  та іонів гідроксонію  $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}^+)$ . Наприклад:

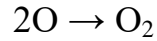


Далі на катоді здійснюється дегідратація іонів гідроксонію з виділенням іонів  $\text{H}^+$ , їх розряд та утворення водню:



На аноді розряджаються гідроксид-іони і виділяється кисень:





У процесі електролізу води луг виконує роль переносника іонів і може виконувати цю роль тривалий час, а замість води, яка розклалась, безперервно вводять свіжу дистильовану воду.

Характерною властивістю процесу електролізу води є те, що переважно розкладається  $\text{H}_2\text{O}$  (мол. маса 18), тоді як важка вода  $\text{D}_2\text{O}$  (мол. маса 20) накопичується в розчині. Незважаючи на те, що в звичайній воді міститься всього лише 0,02%  $\text{D}_2\text{O}$ , внаслідок переважного розкладання води, вміст важкої води в електроліті за умови рівноваги можна підвищити до 0,12%. Тому при електролізі води поряд з основними продуктами - воднем і киснем - можна отримати як побічний продукт, збагачений  $\text{D}_2\text{O}$ , електроліт, із якого методом ректифікації (температура кипіння  $\text{D}_2\text{O}$  складає 104,42 °C) виділяють важку воду в чистому вигляді.

## 2 ЕНЕРГЕТИЧНИЙ БАЛАНС КОМІРКИ

Електроліз води з виділенням газоподібних водню та кисню завжди спряжений з перебігом термодинамічно незворотних процесів. Напруга розкладу, тобто мінімальна напруга на комірці, за якої стає можливим процес електролізу з виділенням водню та кисню у вигляді газових пухирців, залежить від складу, температури та інтенсивності перемішування електроліту та від матеріалу електродів.

Фактичну напругу  $E_\Sigma$  на комірці у процесі електролізу води можна зобразити наступним чином:

$$E_\Sigma = e_a - e_k + \eta_k + \eta_a + e_{\text{кн}} + e_\partial + IR_e + IR_\partial + IR_m, \quad (2.1)$$

де  $e_k$  і  $e_a$  – термодинамічні значення потенціалів катода та анода, В;

$\eta_k$  і  $\eta_a$  – перенапруги виділення водню на катоді та кисню на аноді, В;

$e_{кп}$  і  $e_{\partial}$  – величини концентраційної та дифузійної поляризації, В;

$I$  – сила струму, А;

$R_e$ ,  $R_{\partial}$  та  $R_m$  – опори електроліту, діафрагми, металевих провідників та контактів у комірці, Ом.

## 2.1 Теоретична напруга розкладання

Теоретична напруга розкладання  $E_0$  визначається різницею термодинамічно зворотних потенціалів анода та катода:

$$E_0 = e_a - e_{\kappa} \quad (2.2)$$

Рівноважні потенціали катода та анода визначаються за законом Нернста:

$$e_{\kappa} = e_{\kappa}^0 + \frac{2,3RT}{F} \lg a_{H^+} = -\frac{2,3RT}{F} pH; \quad (2.3)$$

$$e_a = e_a^0 + \frac{2,3RT}{F} \lg a_{H^+} = 1,23 - \frac{2,3RT}{F} pH, \quad (2.4)$$

де  $e_{\kappa}^0$  – стандартний потенціал катода, В;

$e_a^0$  – стандартний потенціал анода, В;

$R$  – універсальна газова стала, Дж/(моль·К);

$T$  – температура, К;

$F$  – стала Фарадея, Кл/моль;

$a_{H^+}$  – активність іону в розчині, моль/дм<sup>3</sup>.

## 2.2 Перенапруги виділення водню та кисню

Перенапруги виділення водню на катоді та кисню на аноді – значні складові загального балансу напруги електролітичної комірки. Їх величини залежать від багатьох факторів: матеріалу електрода, стану його поверхні,

густини струму, температури, складу та концентрації електроліту, наявності у ньому різноманітних домішок, тривалості проведення процесу електролізу. Це перешкоджає встановленню точних залежностей і часто призводить до значних розбіжностей результатів різних дослідників.

На всіх металах перенапруга зростає зі збільшенням густини струму.

Зі збільшенням температури перенапруга виділення водню та кисню зазвичай знижується приблизно в однаковій мірі на різних металах. Температурний коефіцієнт перенапруги водню та кисню для багатьох металів знаходиться в інтервалі 2-4 мВ/град. З підвищенням температури від кімнатної до 70-80 °С у більшості випадків перенапруга знижується на 30-40 %.

Для практичних цілей зазвичай використовують експериментально встановлені значення перенапруг водню та кисню на різних електродних матеріалах.

### 2.3 Концентраційна та дифузійна поляризації

Концентраційна поляризація виникає у зв'язку зі змінами концентрації електроліту в ході процесу електролізу. Величина концентраційної електрорушійної сили (ЕРС) може бути розрахована за формулою:

$$e_{\text{кп}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_2}, \quad (2.5)$$

де  $C_1$  і  $C_2$  – концентрації електроліту відповідно у катодному та анодному просторах електролізера.

ЕРС дифузійної поляризації виникає на границі поділу аноліта та католіта через різницю чисел переносу аніона  $t_a$  та катіона  $t_k$ .

$$e_d = (t_a - t_k) \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_2} . \quad (2.6)$$

#### 2.4 Спад напруги в електроліті та діафрагмі

При проходженні струму через електролітичну комірку спостерігається спад напруги, пов'язаний з подоланням опору електроліту та діафрагми, що відділяє анодний простір від катодного. Спад напруги, обумовлений подоланням опору електроліту, залежить від густини та довжини шляху струму в електроліті, від його питомого опору. Якщо електроди плоскі та розташовані паралельно один до одного, то при однакових розмірах анода і катода можна прийняти, що густина струму однакова по всьому перетину комірки. При цьому спад напруги на подолання опору електроліту може бути визначений з виразу:

$$IR_e = iS \frac{\rho_e l}{S} = i\rho_e l , \quad (2.7)$$

де  $I$  – струм на комірку, А;

$i$  – густина струму, А/м<sup>2</sup>;

$S$  – перетин комірки, м<sup>2</sup>;

$\rho_e$  – питомий опір електроліту з урахуванням його збільшення за рахунок газонаповнення, Ом·м;

$l$  – відстань між поверхнями електродів, м.

Питомий опір електроліту залежить від ступеня його газонаповнення:

$$\rho_e = K\rho , \quad (2.8)$$

де  $K$  – коефіцієнт збільшення питомого опору електроліту;

$\rho$  – питомий електричний опір чистого електроліту, Ом·м (довідкове значення).

Під газонаповненням розуміють відношення об'єму вологого газу, розподіленого у вигляді пухирців в електроліті, до загального об'єму газонаповненого електроліту:

$$b = \frac{V_g}{V_p + V_g}, \quad (2.9)$$

де  $b$  – газонаповнення, частки;

$V_g$  і  $V_p$  – об'єми газової та рідкої фаз в електроліті, м<sup>3</sup>.

Коефіцієнт підвищення опору електроліту через вміст у ньому газових пухирців залежить не тільки від густини струму та конструкції комірки, але і від температури та в'язкості електроліту, що визначається його концентрацією, та деяких інших факторів.

Питомий опір розчину електроліту залежить також від його температури та концентрації. Як функція температури питомий опір може бути визначений з виразу:

$$\rho_t = \rho_{18} \cdot \frac{1}{1 + \Delta \cdot (t - 18)}. \quad (2.10)$$

Значення температурного коефіцієнта  $\Delta$  залежить від концентрації електроліту.

Діафрагма, що зазвичай застосовується для розділення газів, створює додатковий опір на шляху струму. Опір діафрагми  $R_\phi$ , Ом·м<sup>2</sup>, визначається опором електроліту в її порах та товщиною діафрагми та залежить також від її пористості та характеру пор:

$$R_\phi = \rho l K_\phi, \quad (2.11)$$

де  $\rho$  – питомий опір електроліту, Ом·м;

$l_0$  – товщина діафрагми, м;

$K_0$  – коефіцієнт збільшення опору діафрагми, що враховує пористість діафрагми та структуру її пор.

Дала наводимо декілька виразів для кращого розуміння процесів, що перебігають при електролізі води.

Для здійснення процесу електролізу необхідно створити напругу (теоретичний потенціал розкладання електроліту). Теоретична напруга для електролізу води буде дорівнювати електрорушійній силі оборотно працюючого (з утворенням води) гальванічного елемента, в анодному просторі якого знаходиться кисень, а в катодному - водень. Взаємодія  $H_2$  і  $O_2$  з утворенням води супроводжується виділенням електричної енергії, яка передається губчастій платині (катоду) і активованому вугіллю (аноду). Електрорушійна сила, яка при цьому утворюється, складає 1,23 В (термодинамічна напруга розкладання води).

Теоретична напруга  $U$  (електрорушійна сила - ЕРС) може бути визначена згідно з рівнянням Гібса-Гельмгольца:

$$U = \frac{Q}{n \cdot 96500} + \frac{dU}{dT} T,$$

де  $Q$  - тепловий ефект реакції ( $Q=286225$  Дж/моль води – порівняйте з дещо іншим довідковим значенням 285,83 кДж за рівнянням (2.1); 96500 - число Фарадея, А·с;  $n$  - кількість грам-еквівалентів речовини, що розкладається ( для води  $n = 2$  ) ;  $\frac{dU}{dT}$  – температурний коефіцієнт ЕРС (при 290 К має значення 0,0008);  $T$  - температура електроліту, К.

Таким чином, теоретична напруга розкладання води при 290 К складає:

$$\frac{286225}{2 \cdot 96500} - 0,0008 \cdot 290 = 1,25 \text{ В}$$

З іншого боку мінімальна напруга, яка необхідна для електролізу, як правило, розраховується, виходячи з теплового ефекту реакції і витрат енергії на її проведення:

$$Q_p = T * t * U.$$

На 1 моль води при 273 К необхідно витратити 286225 Дж, або  $286225/3600 = 79,1$  Вт·год, звідки  $U = 79,1/53,61 = 1,48$  В.

Баланс фактичної напруги електролізу води складається з теоретичного потенціалу  $U$ , потенціалу на електродах  $U_e$ , перенапруги, яка залежить від внутрішнього опору електролітичної ванни  $U_v$ , а також перенапруги, що зв'язана з опором діафрагми  $U_d$ :

$$U_{\text{заг}} = U + U_e + U_v + U_d$$

Величина  $U_e$  залежить від властивостей матеріалу електрода і його поверхні. Дані про залежність перенапруги, що виникає в процесі електролізу, від властивостей електродних матеріалів наведені у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Перенапруга електродів у 1 Н розчині КОН при кімнатній температурі і однаковій щільності електричного струму

| Метал                | Перенапруга, В                 |                                 | Метал               | Перенапруга, В                 |                                 |
|----------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------|--------------------------------|---------------------------------|
|                      | Аноду<br>(для O <sub>2</sub> ) | Катоду<br>(для H <sub>2</sub> ) |                     | аноду<br>(для O <sub>2</sub> ) | катоду<br>(для H <sub>2</sub> ) |
| Гладенька<br>платина | 0,43                           | 0,01                            | Кобальт             | 0,12                           | 0,067                           |
| Губчаста<br>платина  | 0,23                           | 0,005                           | Гладкий нікель      | 0,12                           | 0,14                            |
| Залізо               | 0,23                           | 0,08                            | Губчастий<br>нікель | 0,04                           | -                               |

У промислових умовах при електролізі води з використанням як електроліту розчину КОН аноди виготовляються із нікелю, а катоди - із заліза. Згідно з даними табл. 2.1, загальна перенапруга на електродах при



цьому складає  $0,12 + 0,08 = 0,2$  В. Застосування нікелю як анода доцільно ще і тому, що він у меншій мірі ніж інші метали піддається корозії під впливом атомарного кисню. Нікель часто застосовують і як катод. Покрите ним залізо має перенапругу чистого нікелю.

Перенапруга, що виникає внаслідок внутрішнього опору електролізера, залежить від властивостей і температури електроліту, щільності електричного струму і відстані між електродами.

$$U_g = \frac{I \cdot l}{F \cdot R},$$

де  $I$  - сила струму, А;  $l$  - відстань між електродами, см;  $F$  - площа перерізу електроліту,  $\text{см}^2$ ;  $R$  - коефіцієнт провідності електроліту,  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Величина  $I/F$  називається щільністю струму і виражається, як правило, в амперах на квадратний метр площі перерізу електроліту. З підвищенням щільності току зростає продуктивність електролізера, однак одночасно підвищується і перенапруга, а внаслідок цього - питомі витрати електроенергії.

Виходячи з даних по електропровідності електролітів на рисунках 2.2 і 2.3, як електроліт в основному застосовують 30%-й розчин КОН, що має найбільшу електропровідність. яка при 290 К складає  $0,54 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  і з підвищенням температури на кожний градус зростає приблизно на 2%. Температурний градієнт електропровідності 29,4%-го розчину КОН складає 0,021. Враховуючи це, електроліз води необхідно проводити при підвищених температурах близько 350 К, але не більше, оскільки збільшується корозія електродів, діафрагм, ванни і винесення пари води.

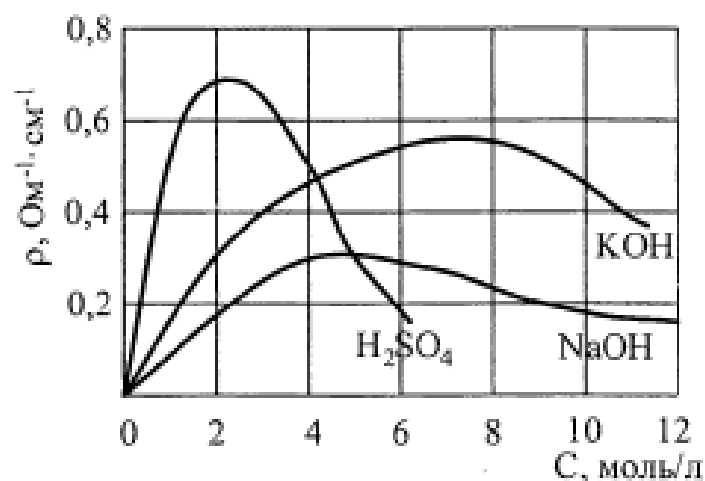
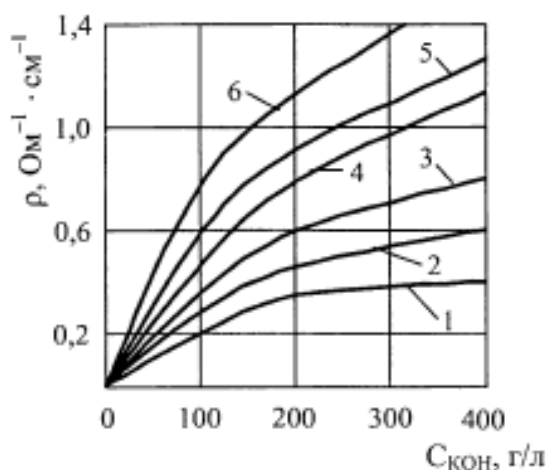


Рисунок 2.2 – Залежність питомої електропровідності розчинів від їх концентрації.



Значення T, K: 1 - 273; 2 - 293; 3 - 313; 4 - 333; 5 - 353; 6 - 373

Рисунок 2.3 – Залежність електропровідності (ρ) розчинів KOH від його концентрації і температури.

Скорочення відстані між електродами дозволяє зменшити перенапругу на ванні. Вибір цієї відстані диктується, головним чином, типом електролізера і конструктивними міркуваннями. В існуючих електролізерах вона складає 10-50 мм.

За даними таблиць 2.2 і 2.3 можна розрахувати суму  $U_e + U_v$  для катода і анода.

Таблиця 2.2 - Перенапруга водню в концентрованому розчині КОН на сталевому катоді

| Щільність струму, А/м <sup>2</sup> | Перенапруга Н <sub>2</sub> |           |                     |           |
|------------------------------------|----------------------------|-----------|---------------------|-----------|
|                                    | За даними Пфлейдерера      |           | За даними Біллітера |           |
|                                    | при 290 К                  | при 350 К | при 290 К           | при 350 К |
| 100                                | 0,35                       | 0,12      | 0,24                | 0,18      |
| 500                                | 0,35                       | 0,18      | 0,34                | 0,22      |
| 1000                               | 0,39                       | 0,22      | 0,38                | 0,22      |
| 2000                               | 0,45                       | 0,27      | 0,42                | 0,29      |

Таблиця 2.3 – Перенапруга кисню у 1 Н розчині КОН на аноді з нікельованої сталі

| Щільність струму, А/м <sup>2</sup> | Перенапруга Н <sub>2</sub> |           |                     |           |
|------------------------------------|----------------------------|-----------|---------------------|-----------|
|                                    | За даними Пфлейдерера      |           | За даними Біллітера |           |
|                                    | при 290 К                  | при 350 К | при 290 К           | при 350 К |
| 100                                | 0,4-0,24                   | 0,25-0,10 | 0,3                 | -         |
| 500                                | 0,52-0,30                  | 0,39-0,24 | 0,44                | 0,28      |
| 1000                               | 0,58-0,30                  | 0,49-0,26 | 0,50                | 0,34      |
| 2000                               | 0,56-0,30                  | 0,56-0,30 | 0,56                | 0,39      |

Фактично у ваннах різноманітних конструкцій напруга на їх клеммах знаходиться в межах 2,0-2,8 В. З перебігом часу внаслідок поступового перетворення частини КОН у К<sub>2</sub>СО<sub>3</sub> (електропровідність 30%-го розчину К<sub>2</sub>СО<sub>3</sub> при 290 К складає 0,222 Ом<sup>-1</sup>•см<sup>-1</sup>) і накопичення в електроліті забруднень (хлоридів) напруга на ванні підвищується.

Велике значення має визначення оптимального коефіцієнта корисної дії ванни. Його можна визначити як відношення теоретично необхідних витрат електроенергії до фактичних. В промислових умовах ККД установок для електролізу води складає 70-75%. Зростання щільності струму від 400 до 1000 А/м<sup>2</sup> приводить до підвищення напруги на 0,2-0,3

В. Якщо далі підвищувати щільність струму, напруга збільшується ще в більшій мірі. Співвідношення між витратами і силою електричного струму  $I$ , напругою  $U$  і продуктивністю  $W$  двох типів електролізерів фірми "Бамаг" подані на рисунку 2.4.



Рисунок 2.4 – Залежність показників електролізерів фірми "Бамаг" від напруги на комірці.

Необхідний температурний режим (340-350 K) підтримується за рахунок переходу частини електричної енергії в теплоту. Вся енергія, що витрачається на подолання перенапруги, виділяється у вигляді джоулевого тепла, за рахунок якого здійснюється нагрівання електроліту і ванни. В електролізерах великої потужності частина тепла, що виділяється, відводиться водою, яка циркулює в холодильниках ванни.

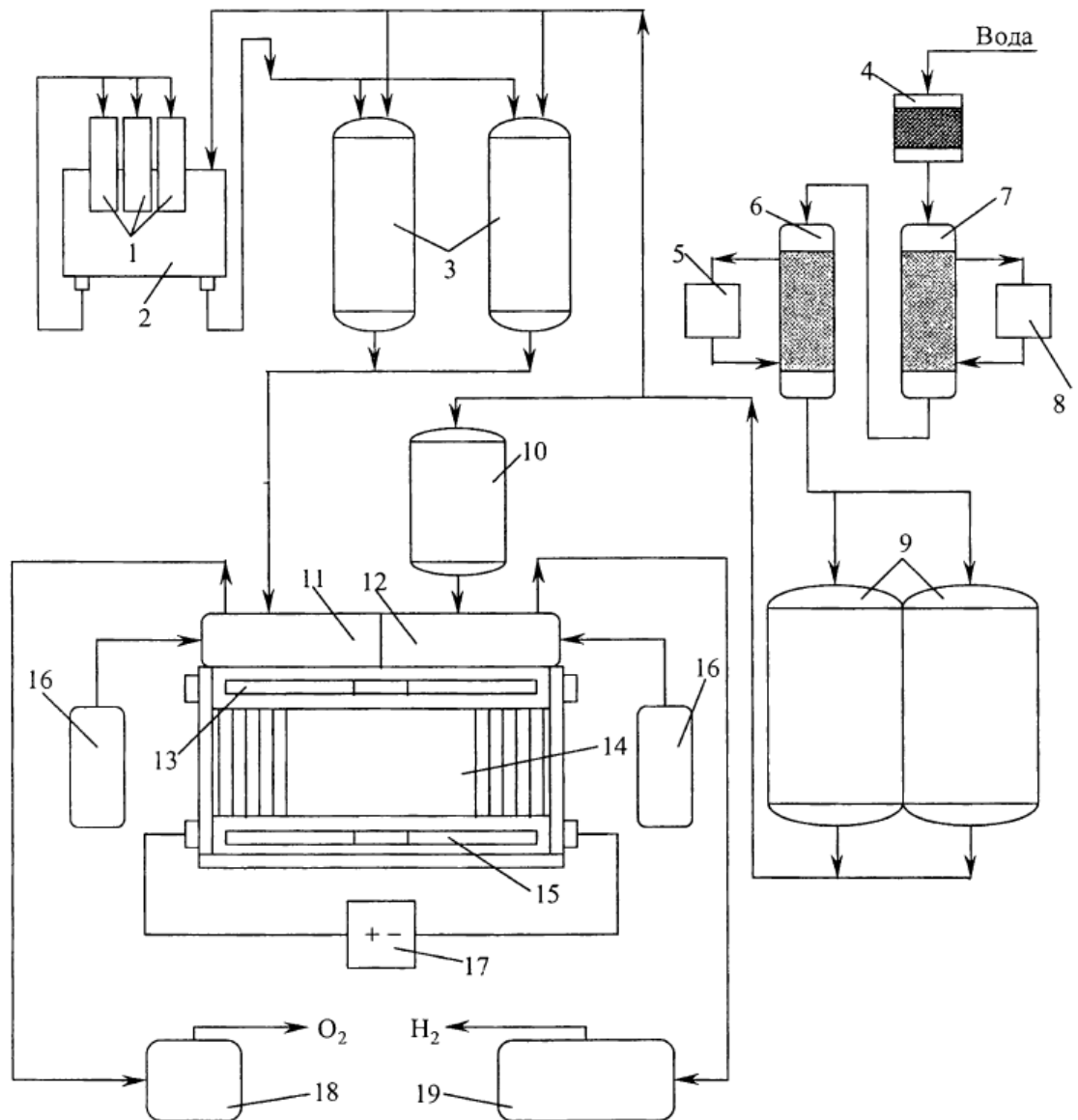
Внаслідок підвищеної температури електроліту разом з газами, які видаляються з ванни випаровується велика кількість води. Витрати води на  $1\text{ м}^3$  водню і  $0,5\text{ м}^3$  кисню складають 0,85-0,9 л.

Треба відзначити, що електролітичні водень і кисень містять велику кількість туманоподібного лугу.  $1\text{ м}^3$  водню безпосередньо після ванни містить близько 50 мг КОН, а  $1\text{ м}^3$  кисню приблизно 150-250 мг КОН. У свій час С.С. Лачінов запропонував здійснювати електроліз води під тиском, що приводить до підвищення температури електролізу, за рахунок цього підвищується електропровідність електроліту і зменшується перенапруга.

### 3 ОПИС ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ ВИРОБНИЦТВА

Технологічна схема промислового виробництва водню великої потужності електролітичним методом представлена на рисунку 3.1. Очищена від механічних домішок у піщаному фільтрі 4 промислова вода піддається іонообмінному очищенню від хімічних домішок ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ; та ін.) на Н-катіонітному 7 та ОН-аніонітному 6 фільтрах і надходить у збірник живильної води 9. Між двома фільтрами встановлено декарбонізатор (на схемі не показано). Іоніти періодично регенерують розчином кислоти з ємності 8 (катіоніт) і лугу з ємності 5 (аніоніт). Очищена вода використовується для виготовлення електроліту і підживлення електролізерів. Приготування електроліту, необхідного для заповнення електролізерів, проводиться вимиванням твердого лугу з барабанів 1 в баку - розчиннику 2, звідки луг поставляється в баки 3 для збереження і розведення електроліту. Після розведення лугу очищеною водою до заданої концентрації ( $400 \text{ г/дм}^3 \text{ КОН}$ ) електроліт через кисневий ліхтар подається в електролізер. Поповнення електролітом проводиться періодично при зниженні концентрації електроліту в електролізері.

Зі збірника 9 вода перекачується в живильний бак 10, який розташовують вище рівня розчину в електролізері. Звідси вода самопливом надходить через водневий газовий ліхтар у газозбирач водню 12 на підживлення електролізера.



- 1 - барабани з твердим лугом; 2 - бак - розчинник лугу; 3 - баки для зберігання електроліту; 4 - фільтр для очищення води від механічних домішок; 5 - ємність для лужного регенераційного розчину; 6, 7 - аніонітовий і катіонітовий фільтри для іонообмінної очистки води; 8 - ємність для кислотного регенераційного розчину; 9 - ємність для зберігання очищеної води; 10 - напірний живильний бак; 11, 12 - кисневий і водневий газозбирачі, що одночасно є промивачами газів, буферною ємністю та зрівнювачем перепаду тиску газу; 13 - газові канали; 14 - електролізер; 15 - живильний канал; 16 - балони з азотом для продувки електролізера; 17 - джерело струму; 18 - кисневий газгольдер; 19 - водневий газгольдер

Рисунок 3.1 - Технологічна схема промислового виробництва водню великої потужності.

Водень і кисень, що отримані в комірках, разом з електролітом через відповідні газозбірні канали надходять у розширювач, де відокремлюється основна кількість електроліту, що надходить у середню камеру електролізера, а гази надходять відповідно у водневий і кисневий конденсатори. Конденсатори являють собою теплообмінні апарати, в яких відбувається охолодження газів і відділення винесених бризок електроліту. Кінцеве охолодження й очищення газів від електроліту відбувається в газозбирачах водню і кисню 11, 12. З газозбирачів гази надходять через газові ліхтарі у газгольдери. При необхідності проводиться сушіння газів в осушувачах, що заповнюються силікагелем або алюмогелем. Періодично відбувається регенерація осушувача нагрівом до температур 573-623 К.

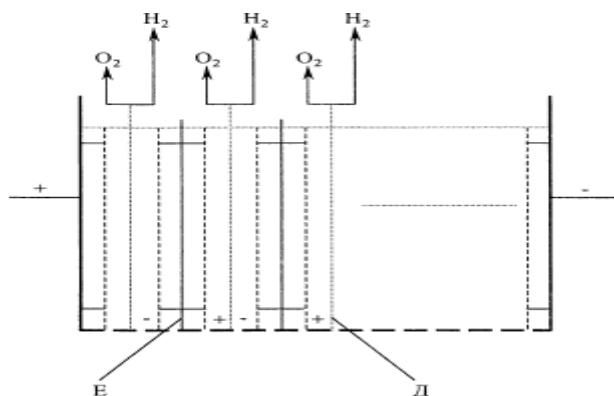
Для одержання водню високої чистоти проводять його очищення від туману електроліту в насадкових фільтрах, що заповнені скляною ватою, а домішки кисню відновлюють воднем у контактних апаратах, заповнених паладійованим азбестом. Потім водень охолоджують у холодильнику і сушать у колоні, наповненій силікагелем чи алюмогелем.

Азот при виробництві водню застосовується для продування апаратів та трубопроводів від водню і повітря під час пуску і зупинці цеху, для гасіння загоряння водню при його витоку з апаратів і трубопроводів.

#### **4 КОНСТРУКЦІЯ ВАНН ДЛЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО РОЗКЛАДУ ВОДИ**

У промислових умовах для електролізу води використовують ванни з монополярними і особливо з біполярними електродами. Ванни першого типу, в яких електричний струм підводиться до кожної електролітичної комірки, характеризуються низькою напругою на ванні і великою силою струму. У ваннах з біполярними електродами струм підводиться до крайніх комірок. У результаті деполяризації один бік біполярного електрода служить катодом, а другий - анодом. Такі електролізери

характеризуються невеликою силою струму і високою напругою. Схема біполярної ванни фільтр-пресового типу зображена на рис. 4.1.



Е – електрод, Д – діафрагма

Рисунок 4.1 – Схема ванни фільтр-пресового типу з біполярними електродами.

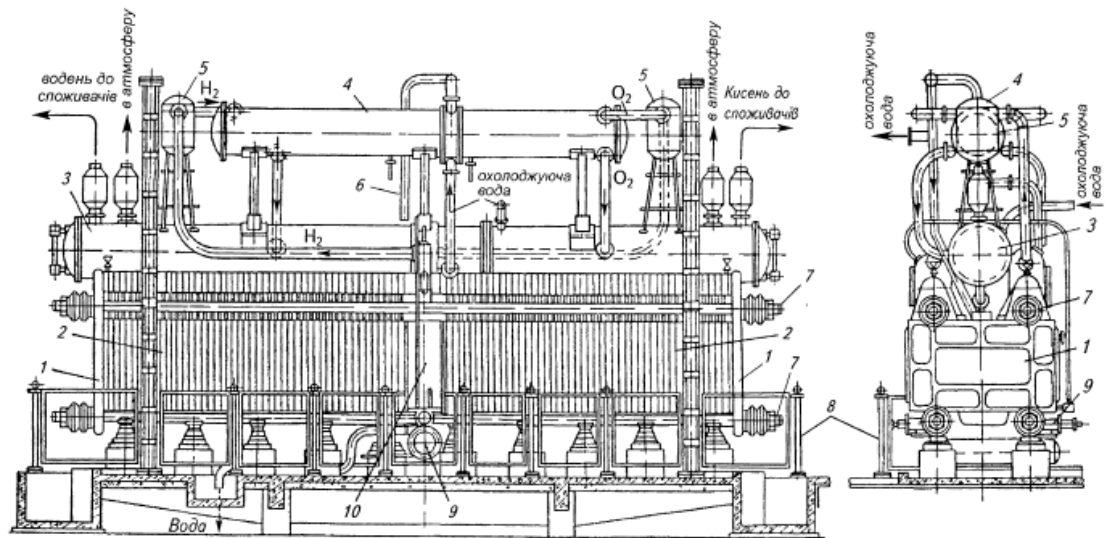
Ванна з монополярними електродами улаштована більш просто, але займає і більшу площу, в той час як ванни біполярного типу більш складно, але продуктивність одиниці їх об'єму дуже велика і вони займають значно меншу площу при тій же потужності.

Конструкція вітчизняної фільтр-пресової ванни типу ФВ-500 з біполярними електродами подана на рис. 4.2.

Електролізер складається зі 160 комірок шириною по 2,25 м і висотою 1,6 м. Довжина і ширина ванни по огорожуванню складають відповідно 13,4 і 3,38 м, загальна висота близько 6 м. Діафрагмою служить азбестова тканина, армована дротом із нікелю і затиснута у металеву раму. Кожний електрод складається із середнього основного і двох виносних електродів, які скріплені між собою. Суцільний основний електрод, що служить роздільною стінкою комірки, виконують із сталевих листів товщиною 3 мм, виносні електроди виготовляються із перфорованих сталевих листів товщиною 2 мм. Між рамою з діафрагмою і електродом прокладають шар ізолюючого ущільнення. Всі комірки щільно притиснуті



одна до одної за допомогою чотирьох стяжних болтів, які проходять через кінцеві сталеві плити.



1 - стяжні плити; 2 - корпус, що складається з комірок (сам електролізер);  
3 - газозбірники; 4 - уловлювачі бризок; 5 - холодильники - конденсатори газів; 6 - лінія підводу охолоджуючої води в середню камеру; 7 - стяжні болти; 8 - загорода; 9 - фільтр для електроліту; 10 - середня камера

Рисунок 4.2 – Електролізер ФВ-500.

У верхній частині кожної комірки знаходяться два отвори для відводу водню і кисню, що утворюються в електрошзері.

Для відділення бризок електроліту й охолодження газів зверху електролітичних комірок розташовані пастки, конденсатор і газозбірник. Конденсатор і газозбірник розподілені глухою перегородкою на дві частини, одна з яких призначена для охолодження і промивки водню, а друга – кисню. В кожній із двох частин газозбірника знаходиться трубчастий холодильник. Зі збірників газу відводяться через триходовий кран в колектор або атмосферу. Як правило, всі електролізери з'єднуються загальними газопроводами, по яких газу направляються в газгольдери.

В середній частині ванни знаходиться холодильник для охолодження електроліту. Поверхня теплообміну складає приблизно 70 м<sup>2</sup>. Під

середньою камерою знаходиться фільтр для вилучення з електроліту механічних домішок, головним чином азбестових волокон.

## 5 ТЕРМОДИНАМІЧНІ РОЗРАХУНКИ

### *Вихідні дані*

Співвідношення концентрацій луку у католіті та аноліті,  $C_1/C_2 = 1,1$ .

Усереднене значення числа переносу гідроксогрупи,  $ta = 0,7$ .

Питомий опір розчину електроліту при 18 °C  $\rho_{18} = 0,01481$  Ом·м.

Температурний коефіцієнт питомого опору електроліту  $\Delta = 0,015$  град<sup>-1</sup>.

Коефіцієнт газонаповнення (коефіцієнт збільшення питомого опору електроліту),  $K = 1,5$ .

Навантаження за струмом – 11000 А.

Відстань між електродами – 0,0095 м.

Площа основного листа електрода за винятком площі, що зайнята анкерами – 3,461 м<sup>2</sup>.

Площа діафрагми – 3,135 м<sup>2</sup>.

Коефіцієнт збільшення опору діафрагми – 1,5.

Товщина діафрагми – 0,0035 м.

### *Алгоритм розрахунку*

А. Теоретична напруга розкладання

Розраховується за термодинамічним рівнянням, що зв'язує напругу розкладання зі зміною ізобарного потенціалу хімічної реакції, що відбувається на електродах:

$$E_0 = \frac{\Delta G}{z \cdot F}, \quad (5.1)$$

де  $E_0$  – теоретична напруга на електродах, В;

$\Delta G$  – вільна енергія Гіббса, Дж/моль;

$z$  – кількість електронів, що передається відновником окиснику.

Значення  $\Delta G$  у свою чергу визначається з рівняння:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (5.2)$$

де  $\Delta H$  – зміна ентальпії у ході реакції розкладу води, Дж/моль;

$T$  – температура проведення реакції, К;

$\Delta S$  – зміна ентропії, Дж/(моль·К).

Залежність  $\Delta H$  від температури описується наступним рівнянням, дані для розрахунків за яким наведено у таблиці 5.1.

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta a \cdot (T - 298) + \frac{\Delta b}{2} \cdot (T^2 - 298^2) - \Delta c' \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right), \quad (5.3)$$

де  $\Delta H_T^0$  – зміна ентальпії у ході реакції при температурі  $T$ , Дж/моль;

$\Delta H_{298}^0$  – зміна ентальпії у ході реакції при стандартній температурі, Дж/моль;

$\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c'$  – різниці значень коефіцієнтів рівнянь  $C_p^0 = f(T)$  для продукту та вихідних речовин.

Таблиця 5.1 – Значення термодинамічних величин учасників реакції

| Компонент        | a     | b·10 <sup>3</sup> | c'·10 <sup>-5</sup> | $\Delta H_{298}$ ,<br>кДж/моль | $\Delta S_{298}$ ,<br>Дж/(моль·К) |
|------------------|-------|-------------------|---------------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| H <sub>2</sub>   | 27,28 | 3,26              | 0,5                 | 0                              | 130,52                            |
| O <sub>2</sub>   | 31,46 | 3,39              | -3,77               | 0                              | 205,04                            |
| H <sub>2</sub> O | 39,02 | 76,6              | 12,0                | -285,83                        | 65,95                             |
| $\Delta$         | 3,99  | -71,68            | -13,34              | 285,83                         | 167,09                            |

Для розрахунку  $\Delta S$  в залежності від температури використовується наступне рівняння:

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \Delta a \cdot \ln\left(\frac{T}{298}\right) + \Delta b \cdot (T - 298) - \Delta c' \cdot \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2}\right), \quad 4) \quad (5.)$$

де  $\Delta S_T^0$  — зміна ентропії у ході реакції при температурі  $T$ , Дж/(моль·К);

$\Delta S_{298}^0$  — зміна ентропії у ході реакції при стандартній температурі, Дж/(моль·К).

## Б. Перенапруги газів

Розраховуються на основі емпіричних даних:

- перенапруга водню при 80 °С – 0,345 В;
- перенапруга кисню при 80 °С – 0,340 В;
- температурний коефіцієнт перенапруги водню та кисню – 0,003 В/град.

Відповідно, розрахунки перенапруг при інших температурах проводяться за рівняннями:

$$\eta_{\kappa} = 0,345 + (80 - t) \cdot 0,003; \quad (5.)$$

$$\eta_a = 0,340 + (80 - t) \cdot 0,003, \quad (5.)$$

6)

де  $t$  — температура проведення процесу, °С.

## В. Концентраційна поляризація

Розраховується за формулою (2.5).

## Г. Дифузійна поляризація

Розраховується за формулою (2.6), при цьому  $ta + tk=1$ .

## Д. Спад напруги

За залежністю (2.10) розраховується питомий опір електроліту. Розрахунок спаду напруги в електроліті проводиться на основі формул (2.7) та (2.8). Густина струму, А/м<sup>2</sup> (відношення сили струму до площі

перетину, який він проходить) в електроліті та у діафрагмі розрахувати самостійно.

Спад напруги у діафрагмі визначається як добуток опору діафрагми, розрахованого за залежністю (2.11), та густини струму, що проходить через неї.

Е. Загальна напруга на комірці

Загальною напругою є сума усіх вище розрахованих складових (пункти А – Д). Крім того, для врахування втрат напруги на опорах металевих частин електролізера та витоків струму отримана величина має бути збільшена мінімум на 5%.

## 6 МАТЕРІАЛЬНІ РОЗРАХУНКИ

Кількість водню і кисню, що отримують при електролізі води, визначається витратами електричного струму, який пропускають через електроліт.

Згідно із законом Фарадея, для розкладення 1 г-екв. речовини необхідно витратити 96500 Кл (А·с.) електрики. Отже, для розкладення 1 моль води потрібно 193000 А·с, або

$$\frac{193000}{3600} = 53,61 \text{ А} \cdot \text{год}$$

Об'єм водню, що одержують за 1 А·год з 1 моль води за нормальних умов, складає:

$$\frac{22400}{53,61} = 417,8 \text{ см}^3$$

Далі в розрахунках прийнято 0,418 м<sup>3</sup> з 1 кмоль води за 1 А·год. Стільки ж розкладається води в перерахунку на газову фазу за рівнянням (2.1) або 0,418\*0,805=0,336 кг (0,805 – густина водяної пари за нормальних умов, кг/м<sup>3</sup>).

Тоді кількість кисню, що утворюється за нормальних умов, складе:

$$\frac{11200}{53,61} = 208,9 \text{ см}^3$$

Далі в розрахунках прийнято 0,209 м<sup>3</sup>.

Продуктивність електролітичної ванни визначається добутком сили струму і часом пропускання струму через електроліт.

Продуктивність електролітичної ванни по водню визначається рівнянням:

$$W = 417,8 \cdot I \cdot t,$$

де W - кількість водню, що одержують (за нормальних умов), см<sup>3</sup>; I - сила струму, А; t – тривалість електролізу, год.

Щоб отримати 1 м<sup>3</sup> водню (10<sup>6</sup> см<sup>3</sup>) і 0,5 м<sup>3</sup> кисню, теоретично необхідно витратити електроенергії

$$H = \frac{10^6}{417,8} = 2394 \text{ А} \cdot \text{год.}$$

*Мета розрахунку: визначення витратних коефіцієнтів.*

### ***Вихідні дані***

Сила струму I=11000 А.

Температура в електролізері t = 90 °С.

Напруга на комірці E = 2,36 В (за результатами наведеного розрахунку в розділі 5 при заданій температурі в електролізері).

Вихід за струмом η = 0,98.

Кількість комірок в електролізері N = 160.

Тиск газів на виході з електролізера P = 760 мм рт. ст.

Масова частка калію гідроксиду в електроліті – 30 %.

### ***Алгоритм розрахунку***

З урахуванням виходу за струмом η і кількості комірок в електролізері отримуємо наступні витрати водню і кисню, м<sup>3</sup>/год:

$$V_{H_2} = 0,418 \cdot \frac{I \cdot N \cdot \eta}{1000} = 0,418 \cdot \frac{11000 \cdot 160 \cdot 0,98}{1000} = 720,97 ;$$

$$V_{O_2} = 0,209 \cdot \frac{I \cdot N \cdot \eta}{1000} = 0,209 \cdot \frac{11000 \cdot 160 \cdot 0,98}{1000} = 360,48 .$$

Маса води, що розкладеться за годину, кг/год.:

$$G_{H_2O}^m = 0,336 \cdot \frac{I \cdot n \cdot \eta}{1000} = 0,336 \cdot \frac{11000 \cdot 160 \cdot 0,98}{1000} = 579,53 .$$

Кількість води, що буде унесено у вигляді водяної пари:

$$G_{H_2O}^{yn} = (V_{H_2} + V_{O_2}) \cdot 0,805 \cdot \frac{P}{P} = (720,97 + 360,48) \cdot 0,805 \cdot \frac{355}{760} = 406,65 \text{ кг/год,}$$

де 0,805 – густина водяної пари за нормальних умов, кг/м<sup>3</sup>;

$P$  – парціальний тиск водяної пари над 30 % розчином КОН при температурі 90 °С, мм рт. ст.;

$P$  – загальний тиск, мм рт. ст.

Споживча потужність комірки, кВт:

$$w = \frac{I \cdot E}{1000} = \frac{11000 \cdot 2,36}{1000} = 25,96 .$$

Питома витрата електроенергії постійного струму, кВт·год/м<sup>3</sup> Н<sub>2</sub>:

$$W = \frac{E}{0,418\eta} = \frac{2,36}{0,418 \cdot 0,98} = 5,76 .$$

Або за іншою формулою:

$$W = \frac{w \cdot n}{V_{H_2}} = \frac{25,96 \cdot 160}{720,97} = 5,76 .$$

Для визначення питомої витрати електроенергії змінного струму необхідно враховувати коефіцієнт корисної дії перетворювальної підстанції (на сучасних перетворювальних підстанціях з

напівпровідниковими випрямлячами, він сягає значень (0,95-0,97), кВт·год/м<sup>3</sup> Н<sub>2</sub>:

$$W_{зм} = \frac{W}{\eta_{nc}} = \frac{5,76}{0,97} = 5,94$$

## 7 ТЕПЛОВІ РОЗРАХУНКИ

*Метою теплового балансу є визначення кількості теплоти, що необхідно відвести з електролізера для підтримки заданої температури.*

### ***Вихідні дані***

Температура живильної води на вході в електролізер  $t_{жив} = 25$  °С.

Температури газів і водяної пари на виході  $t_e = 90$  °С.

Температура живильної води із газозбірника  $t_z = 35$  °С.

Теплоємність водню  $C_{H_2} = 1,28$  кДж/(м<sup>3</sup>·град);

кисню  $C_{O_2} = 1,30$  кДж/(м<sup>3</sup>·град).

води  $C_{H_2O} = 4,18$  кДж/(кг·град)

водяної пари при 90 °С  $C_{H_2O^n} = 35,5$  кДж/(кмоль·град)

Алгоритм і контрольний розрахунок теплового балансу електролізера подано у вигляді таблиці 7.1.

Розрахувати витрату охолоджувальної води при її розігріві на 10 градусів.

Довести вид формули для розрахунку питомої витрати електроенергії постійного струму  $W$  (кВт/1 м<sup>3</sup> водню).



Таблиця 7.1 – Тепловий баланс електролізера

| Стаття                             | Формула для розрахунку, кДж/год                              | Значення, МДж/год | % |
|------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-------------------|---|
| Прихід теплоти                     |                                                              |                   |   |
| Джоулева теплота                   | $Q_1 = 3600 \cdot I \cdot N \cdot (E_{\Sigma} - E_0^{t=90})$ |                   |   |
| Із живильною водою з газозбірника  | $Q_2 = G_{H_2O}^{yn} \cdot t_e \cdot C_{H_2O}$               |                   |   |
| Із живильною водою                 | $Q_3 = G_{H_2O}^m \cdot t_{жив} \cdot C_{H_2O}$              |                   |   |
| Загальний прихід                   | $Q = Q_1 + Q_2 + Q_3$                                        |                   |   |
| Витрата теплоти                    |                                                              |                   |   |
| З воднем                           | $Q_1' = V_{H_2} \cdot C_{H_2} \cdot t_e$                     |                   |   |
| З киснем                           | $Q_2' = V_{O_2} \cdot C_{O_2} \cdot t_e$                     |                   |   |
| Фізична теплота водяної пари       | $Q_3' = G_{H_2O}^{yn} \cdot C_{H_2O^n} \cdot t_e$            |                   |   |
| Втрати теплоти через стінки        | $Q_4' = 0,03 \cdot Q$                                        |                   | 3 |
| Теплота, відведена від електроліту | $Q_5' = Q - (Q_1' + Q_2' + Q_3' + Q_4')$                     |                   |   |
| Загальна витрата                   | $Q' = Q_1' + Q_2' + Q_3' + Q_4' + Q_5'$                      |                   |   |

*Завдання на розрахунок при виконанні курсової роботи*

Провести розрахунок теоретичної напруги розкладання  $E_0$  за рівнянням (2.2) для температурного інтервалу 25... 95 °С з кроком 10 °С. Врахувати при цьому значення температурного коефіцієнту води, що дорівнює (-0,0008) В/град.

## СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ТА ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ Л.Л. Технологія зв'язаного азоту. Підручник /Л. Л.Товажнянський, О.Я. Лобойко, Г.І. Грінь, І.О. Слабун та ін.. – Харків: НТУ “ХП”, 2007. – 536 с.
2. Якименко Л. М. Электролиз воды / Л. М. Якименко, И. Д. Модылевская, З. А. Ткачек. – М.: Химия, 1970. – 264 с.
3. Равдель А. А. Краткий справочник физико-химических величин. Издание девятое / Под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. — СПб.: Специальная Литература, 1998. – 232 с.
4. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение: Справ. изд. / Д. Ю. Гамбург, В. П. Семенов, Н. Ф. Дубовкин, Л. Н. Смирнова; Под ред. Д. Ю. Гамбурга, Н. Ф. Дубовкина. — М.: Химия, 1989. – 672 с.
5. Виробництво хімічних продуктів електролізом : основне обладнання та приклади розрахунків [Текст] : навчальний посібник / Уклад.: В. Ф. Панасенко, Л. А. Яцюк, О. В. Лінючева, І. С. Погребова, О. В. Косогін. – К.: НТУУ «КПІ», 2012. – 156 с.

## **В. ВИРОБНИЦТВО ВОДНЮ ГАЗИФІКАЦІЄЮ ВУГІЛЛЯ**

### **ЗМІСТ**

|                                                         |     |
|---------------------------------------------------------|-----|
| ВСТУП.....                                              | 148 |
| 1 Інженерні рішення газифікації вугілля.....            | 150 |
| 2 Класифікація процесів газифікації.....                | 155 |
| 3 Фізико-хімічні основи прцесу газифікації вугілля..... | 158 |
| 4 Технологічні схеми газифікації вугілля.....           | 164 |
| 4.1 Процес Техасо.....                                  | 164 |
| 4.2 Процеси Koppers-Totzek-Shell.....                   | 166 |
| 5 Розрахунок матеріального балансу.....                 | 171 |
| 5 Розрахунок теплового балансу.....                     | 171 |
| 6 Розрахунок абсорберу.....                             | 175 |

## ВСТУП

Сучасні технології отримання водню і водневмісних газів базуються на використанні природного газу і нафти. Але наукові прогнози показують, що світове видобування природного газу і нафти може досягти свого максимуму через 15-25 років з подальшим спадом їх видобування. Розрахунки, які були проведені вченими різних країн показують, що реальних запасів нафти на Землі вистачить на 30-40 років, а природного газу на 20-30 років, запасів же кам'яного вугілля на 200-240 років. Прогнозовані запаси вугілля, яке доступне для розробки, оцінюються у 2,5-3 трлн. тон. Не виключено відкриття нових покладів кам'яного вугілля. Геологічні запаси вугілля складають 90-97% від загальних ресурсів горючих копалин Землі, в той час, як на долю нафти і газу приходить лише 3-10%. Виходячи з цього, актуальною задачею являється переробка твердого палива у вуглеводневу сировину і водень шляхом його газифікації, яка проводиться при неостачі кисню і, як наслідок, з надлишком вуглецю. При цьому, склад газів, що отримуються, можна варіювати в широких межах.

В умовах обмежених запасів нафти і газу в Україні виникає необхідність перегляду структури паливно-енергетичного комплексу країни і переорієнтація його на більш широке застосування вугілля.

За геологічними запасами викопного вугілля Україна посідає перше місце в Європі і восьме місце в світі. Розвідані запаси вугілля в Україні складають 34,0 млрд. т умовного палива або близько 50 млрд. т (станом на 1998 р.). Прогнозні запаси – близько 120 млрд. т. В структурі балансових запасів представлені всі марки вугілля від бурого до високометаморфізованих антрацитів. Вугілля характеризується порівняно великою зольністю – близько 25% і високою сірчистістю – 2,5%.

Газифікація різноманітних марок кам'яного вугілля являється універсальним методом його переробки.

Цю універсальність можна розглядати у трьох напрямках. По-перше, газифікації піддаються усякі тверді палива, починаючи з торфу і самого молодого бурого вугілля і закінчуючи кам'яним вугіллям і антрацитом, незалежно від їх хімічного складу, складу зольної частини, домішок сірки, розміру кусків, вологості та інших властивостей. По-друге, методами газифікації твердого палива можна отримувати горючі гази будь-якого складу, починаючи від чистих водню, оксиду карбону (II), метану, їх сумішей в різноманітних пропорціях, придатних для синтезу аміаку, метанолу, оксосинтезу і закінчуючи генераторним газом, який можна використовувати для енергетичних установок різноманітних типів і призначення. І по-третє, немало важливою особливістю методів газифікації твердого палива є їх масштабні зміни. Газогенераторні установки можуть обслуговувати великі хімічні комбінати, які випускають мільйони тон у рік аміаку або метанолу, постачати горючий газ на ТЕЦ і в той же час забезпечувати газом невеликі автономні енергетичні і хімічні установки (наприклад газогенераторні установки для автомобілів), селища і міста, невеликі машинобудівні, хімічні та інші заводи.

Взагалі процеси газифікації твердого палива можна розділити на два основних класи:

- Автотермічні процеси газифікації, при яких теплота, яка

необхідна для проведення ендотермічних реакцій, для нагрівання сполук, які підлягають газифікації до 900-1200 °С, здійснюють за рахунок спалювання в кисні частини газифікуючого палива до  $\text{CO}_2$ . Ці процеси протікають одночасно в об'ємі одного газогенератора.

- В алотермічних процесах газифікації спалювання палива і його газифікація розподілені і теплота для проведення процесу газифікації підводиться через теплопередавальну стінку всередині єдиного газогенераторного об'єму або за допомогою автономно нагрітого носія, який вводиться в середовище, яке газифікується.

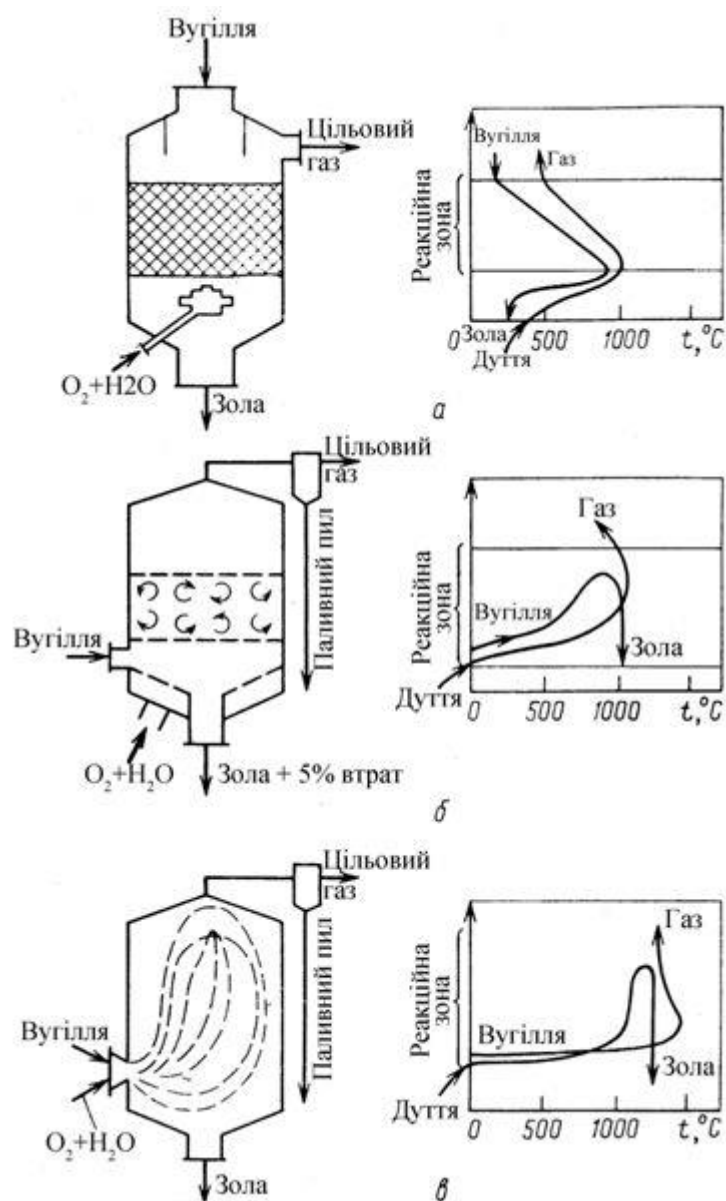
## **1 ІНЖЕНЕРНІ РІШЕННЯ ГАЗИФІКАЦІЇ ВУГІЛЛЯ**

Як автотермічні, так і алотермічні процеси газифікації твердого палива в залежності від його зернистості можуть протікати в щільному шарі, коли застосовуються великі куски палива, в “киплячому” (псевдозрідженому) шарі – дрібнозернисте паливо і в аерозольному потоці – паливний пил. Ці методи знайшли широке застосування в хімічній технології. На рисунку 1.1 наведені схеми основних типів газогенераторних процесів, методи подачі до них вугілля і газифікуючих компонентів, зміна температури реагентів по висоті реакційної зони для різних методів газифікації.

Газифікація палива частково вирішує завдання боротьби із забрудненням атмосфери при використанні сірчистих палив на електростанціях оскільки можливе проведення газифікації високосірчистого і високозольного вугілля з подальшим очищенням газу від сірчистих сполук і спаленням на теплових електростанціях. У вугіллі, що видобувається щорічно в Україні, міститься понад 1,0 млн. т сірки, більша частина якої при спаленні викидається в атмосферу у вигляді токсичних оксидів. При газифікації вугілля в більшості випадків

утворюється сірководень, який легко вилучати і переробляти на товарну сірку або сірчану кислоту.

Методами газифікації твердого палива можна отримувати горючі гази будь-якого складу, починаючи з чистих водню, оксиду вуглецю (II), метану, їх сумішей у різноманітних пропорціях, придатних для синтезу аміаку, метанолу, оксо-синтезу, і закінчуючи генераторним газом, який можна використовувати для енергетичних установок різноманітних типів і призначення.



*a* – фіксований нерухомий шар; *б* – псевдозріженому шарі (винесення паливного пилу досягає 10–20 % від початкового вуглецю);

в – в аерозольному потоці (винесення досягає 5 %)

Рисунок 1.1 – Основні типи газогенераторів і графіки зміни температури реагентів по висоті реакційної зони.

Важливою особливістю методів газифікації твердого палива є їх масштабні зміни. Газогенераторні установки можуть обслуговувати великі хімічні комбінати, які випускають мільйони тон у рік аміаку або метанолу, постачати горючий газ на ТЕЦ і в той же час забезпечувати газом невеликі автономні енергетичні та хімічні установки, селища і міста, невеликі машинобудівні, хімічні та інші заводи.

Для сучасної хімічної промисловості та енергетики потрібні газогенератори з одиничною потужністю по вугіллю 100 т/годину і більше. До початку 1970-х років в промисловому масштабі було реалізовано три типи газогенераторів.

- шарові газогенератори (рисунок 1, а). У різний час діяло понад 800 газогенераторів, у тому числі понад 30 газогенераторів «Лургі» з одиничною потужністю по вугіллю до 45 т/год. Після 1977 р. введено в експлуатацію ще 130 газогенераторів «Лургі».

- газогенератори Вінклера з киплячим шаром (рисунок 1, б). Було споруджено понад 40 апаратів з одиничною потужністю до 35 т/год. по вугіллю.

- пиловугільні газогенератори Копперс-Тотцека (рисунок 1, в). До початку 1970-х років експлуатувалося більше 50 апаратів з одиничною потужністю до 28 т/год. по вугіллю.

Не випадково всі найпотужніші газогенератори мали німецьке походження. Причина в тому, що в Німеччині немає власної нафти, але є великі запаси вугілля. У 1920 – 1940 рр. в Німеччині була реалізована безпрецедентна за масштабами програма вуглепереработки з виробництвом моторних палив, металургійного палива, газів різного призначення і широкого спектру продуктів вуглехімії, включаючи харчові



продукти. Під час другої світової війни з використанням рідких продуктів піролізу, прямого і непрямого зрідження вугілля вироблялося до 5,5 млн. т на рік моторного палива. Саме німецькі розробки того часу визначили на багато десятиліть стратегію розвитку технологій вуглепереробки, в тому числі газифікації палива.

Більшість великих газогенераторів на твердому паливі працюють за прямим процесом з газифікацією палива в рухомому шарі. При цьому рух палива і дуття відбувається назустріч один одному. За цією схемою подається в газогенератор дуття відбувається через шлакову зону, де воно дещо підігрівається, і далі надходить у зону горіння палива при нестачі кисню. Кисень дуття вступає в реакції з вуглецем, утворюючи оксид вуглецю (II) та оксид вуглецю (IV) одночасно.

Великі роботи зі створення газогенераторів для газифікації пиловидних палив під високим тиском з рідким шлаковидаленням проводить американська фірма «Тексако», яка є першопрохідцем у застосуванні для газифікації водо-вугільних суспензій. У газогенератор подають водну суспензію вугілля з концентрацією до 70%мас., що спрощує вирішення багатьох технічних питань і дозволяє автоматизувати процес. У 1984 році японською фірмою «Убе Індастріз» пущений найбільший у світі газогенератор Тексако потужністю по вугіллю 1500 тонн на добу, що виробляє газ для синтезу аміаку. На заводі Аіюі (Японія) у 1987 році була споруджена пілотна установка продуктивністю 6 тонн на добу вугілля для газифікації водо-вугільних суспензій по процесу Тексако, як найбільш прогресивному. За проектними даними процес здійснюється під тиском 1,96-2,94 МПа при температурі 1400 °С з отриманням суміші газів з оксид вуглецю (II) та оксид вуглецю (IV) і водню, до 1991 року проводилися науково-дослідні роботи спільно з «Tokyo Electric Power Co» і було перероблено 533 тонни вугілля. Ступінь конверсії вуглецю досягала 100%. У синтез-газі містилося до 52,3% оксиду вуглецю (II), 33,2% водню,

12,7% оксиду вуглецю (IV). Недоліком цього способу подачі вугілля є значна витрата тепла на випаровування води в газогенераторі, але вугілля не вимагає попереднього сушіння і виключається подача пари в газогенератор. Процес Тексако характеризується також підвищеною питомою витратою кисню 400-450 м<sup>3</sup> на 1000 м<sup>3</sup> синтез-газу. Співвідношення вугілля: вода в суспензії коливається в різних межах від 70 : 30 до 45 : 55. Водо-вугільні суспензії використовуються також для газифікації під тиском 10 МПа в газогенераторі Бі-2ес. Крім того, при експлуатації устаткування газогенераторних станцій, на яких використовуються водо-вугільні суспензії, виявлено труднощі щодо запобігання корозії циркуляційних насосів і інжекційних клапанів. Однак ці недоліки не зменшують значущості, так як процес є високоефективним.

Як висновок, можна зазначити, що інтерес до газифікації вугілля зростає, а одним з актуальних аспектів в цій галузі є розрахунок складу генераторного газу та вплив параметрів проведення процесу на вихід цільових компонентів. Отже, доцільною є розробка алгоритмів та програм розрахунку процесу газифікації твердого палива різними окисниками, що складаються з термодинамічного розрахунку газифікації вуглецю та термодинамічного, матеріального і теплового розрахунків газифікації вугілля з врахуванням його складу та складу дуття.

## **2 КЛАСИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСІВ ГАЗИФІКАЦІЇ**

Газифікація – високотемпературний процес взаємодії вуглецю палива з окиснювачами, що проводиться з метою отримання суміші горючих газів (H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>). Як окиснювачі або газифікуючі агенти застосовують кисень, водяну пару або суміш цих речовин. У залежності від складу, співвідношення початкових речовин, температури, тривалості взаємодії можна отримати газові суміші різного складу.

Процес газифікації залежить від багатьох чинників, які впливають на склад газу, його теплоту згоряння, тому класифікація методів газифікації вельми різноманітна. Один з найбільш поширених варіантів класифікації наведений нижче.

1) За видом дуття (газифікуючого агента) розрізняють газифікацію повітряну, пароповітряну, паро-кисневу, парову,

2) За тиском: при атмосферному тиску (0,1-0,3 МПа), середньому (до 2-3 МПа) і високому тиску (вище 2-3 МПа);

3) За розміром частинок палива: газифікація грудкового, дрібного і пилоподібного палива;

4) За конструктивними особливостями реакційної зони: в щільному шарі палива, у псевдо зрідженому шарі палива і в пиловугільному факелі;

5) За способом виведення смоли;

6) За способом підводу тепла:

- автотермічні процеси газифікації, за яких теплота, що необхідна для проведення ендотермічних реакцій, нагрівання сполук, які підлягають газифікації, до 900-1200 °С, здійснюють за рахунок спалюванням в кисні частини газифікуючого палива до  $\text{CO}_2$  ці процеси проходять сумісно в об'ємі одного газогенератора.

- в алотермічних процесах газифікації спалювання палива і його газифікація розподілені і теплота для проведення процесу газифікації підводиться через теплопередавальну стінку всередині єдиного газогенераторного об'єму або за допомогою автономно нагрітого носія, який вводиться в середовище, що газифікується.

7) За теплотою згоряння газу (калорійність газу), що отримується, МДж/м<sup>3</sup>: низької (до 6-7), середньої (від 12 до 18) і високої (30-35) теплоти згоряння;

8) За призначенням газу: для енергетичних і технологічних (синтезу, виробництва водню, технічного вуглецю) цілей;

9) За температурою газифікації, °С: низькотемпературна – до 800, середньо температурна – 800-1300 і високотемпературна – понад 1300.

Вибір виду газифікації визначається багатьма факторами, такими як склад генераторного газу, який необхідно отримати, подальше його використання (газ для енергетичних установок, синтез-газ для виробництва аміаку, метанолу чи водню та ін.).

З метою отримання газу для спалювання в циклах вироблення електроенергії використовують паро-кисневу, паро-киснево-вуглекислотну, киснево-вуглекислотну та кисневу газифікації.

З метою отримання середньо- та низькокалорійних паливних газів використовують паро-киснево-повітряну, пароповітряну та повітряну газифікації.

З метою отримання газу для синтезу метанолу, водню, моторних палив та продуктів оксо-синтезу використовують паро-кисневу та кисневу газифікацію.

З метою отримання газу для синтезу аміаку використовують паро-киснево-повітряну газифікацію.

Газифікації може бути піддано більшість відомих видів твердих горючих копалин. При цьому можна отримати газ заданого складу або заданої теплоти згоряння, так як ці показники значною мірою визначаються температурою, тиском і складом дуття.

Газ з низькою теплотою згоряння утворюється при використанні повітряного або пароповітряного дуття. Відповідно до цього його називають повітряним або пароповітряним (змішаним). Він характеризується високим вмістом баласту – азоту (до 40-50% об.), Що обумовлює низьку теплоту згоряння такого газу. Основна область застосування таких газів – спалювання в топках промислових печей. Крім того, після, конверсії оксиду вуглецю та очищення від  $\text{CO}_2$  отримують азотоводневу суміш – вихідну сировину для синтезу аміаку.

Гази з середньою теплотою згоряння отримують у процесах парової або паро-кисневої газифікації твердих палив під тиском до 2-2,5 МПа. По складу вони представляють собою суміші оксидів вуглецю і водню з невеликими кількостями метану та інших вуглеводнів: 30-35% (об.)  $\text{CO}_2$ , 10-13% (об.)  $\text{CO}$ , 38-40% (об.)  $\text{H}_2$ , 10-12% (об.)  $\text{CH}_4$ , 0,5-1,5% (об.)  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . З економічних міркуваннях такі гази застосовують в обмежених масштабах. Їх використовують головним чином як хімічну сировину, а також починають застосовувати в металургії як гази-відновники.

Технологія отримання зазначених газів спочатку була заснована на використанні пароповітряного дуття, причому повітря попередньо збагачувалося киснем до 40% об. Наряду з цим підвищити теплоту згоряння газу можна, проводячи газифікацію при підвищеному тиску. Інший спосіб одержання газів із середньою теплотою згоряння – газифікація твердих палив із застосуванням парового дуття і попередньо нагрітого до 900-1100 °С твердого теплоносія. У якості останнього можна використовувати золу, яка залишається після спалювання частини палива в виносній топці. Подібний варіант дозволяє отримувати газ, що складається в основному із  $\text{CO}$  та  $\text{H}_2$  у співвідношенні, близькому до 1:1, проте цей спосіб випробуваний поки лише на невеликих дослідно-промислових установках.

Гази з високою теплотою згоряння, що наближаються за цим показником до природного газу, в даний час у промислових масштабах поки не виробляють. Проте технологія їх отримання в ряді випадків відпрацьована на досить великих дослідно-промислових установках. Основа підвищення теплоти згоряння газу – збагачення його метаном за рахунок проведення газифікації при підвищеному тиску, завдяки чому інтенсифікується взаємодія вуглецю і його оксидів з воднем, що утворюється в шарі палива. Продуктом цих реакцій є метан.

Найбільш бажаними є три сфери використання генераторного газу: місцеве паливо для котлів-агрегатів, виробництво електроенергії та тепла в когенераторах (мультигенераторах) та синтез-газ для органічного синтезу. В таблиці 2.1 наведено напрямки використання генераторного газу.

Таблиця 2.1 – Напрямки використання продуктів газифікації вугілля

| Газифікуючі агенти                                                                    | Газ, що отримується                                                                        | Склад                                                                    | Основні напрямки використання                                                                                                                      |
|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Повітря та пара                                                                       | Генераторний силовий газ                                                                   | CO, H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> (мало), N <sub>2</sub>              | Для промислового використання                                                                                                                      |
| Повітря та пара під тиском                                                            | Генераторний силовий газ                                                                   | CO, H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> (багато), N <sub>2</sub>            | Для силових установок (газова турбіна)                                                                                                             |
| Кисень та пара                                                                        | Технологічний газ, синтез-газ, відновлювальний газ, побутовий газ                          | CO, H <sub>2</sub> , (N <sub>2</sub> )                                   | Для синтезу аміаку, метанолу, рідких палив, оксо-синтезу, у відновлювальному середовищі, джерело водню                                             |
| Кисень та пара під тиском                                                             | Технологічний газ, синтез-газ, відновлювальний газ, побутовий газ                          | H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> (N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> ) | Для синтезу аміаку, метанолу, рідких палив, оксо-синтезу, у відновлювальному середовищі, джерело водню, в побутових цілях, зріджений природний газ |
| Пара, теплоносій, (нагрів теплоносія за рахунок будь-якого джерела первинної енергії) | Технологічний газ, синтез-газ, відновлювальний газ, побутовий газ, зріджений природний газ | H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> (N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> ) | Для синтезу аміаку, метанолу, рідких палив, оксо-синтезу, у відновлювальному середовищі, джерело водню, в побутових цілях, зріджений природний газ |

### 3 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ПРОЦЕСУ ГАЗИФІКАЦІЇ ВУГІЛЛЯ

Процес газифікації твердого палива можна охарактеризувати як сукупність гетерогенних і гомогенних реакцій, в результаті яких утворюється суміш CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, в якості основних паливних компонентів цільового газу. Ці реакції достатньо повно описуються рівняннями, наведеними в таблиці 3.1, і охоплюють усі стадії різноманітних методів газифікації.

Таблиця 3.1 – Реакції, які проходять при газифікації твердого палива

| № реакції                     | Реакція                                  | Тепловий ефект реакції*, ΔH, кДж/моль |
|-------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------|
| Реакції горіння і газифікації |                                          |                                       |
| 1                             | $C + O_2 \rightarrow CO_2$               | - 393,6                               |
| 2                             | $C + 0,5O_2 \leftrightarrow CO$          | - 110,6                               |
| 3                             | $CO + 0,5O_2 \leftrightarrow CO_2$       | - 283,0                               |
| 4                             | $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$      | + 131,5                               |
| 5                             | $C + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 2H_2$  | + 88,8                                |
| 6                             | $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$           | + 172,5                               |
| 7                             | $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$   | - 41,17                               |
| 8                             | $H_2 + 0,5O_2 \leftrightarrow H_2O$      | - 286,0                               |
| 9                             | $C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$          | - 74,9                                |
| 10                            | $CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$  | - 206,4                               |
| 11                            | $2CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_4 + CO_2$ | - 247,4                               |
| Побічні процеси               |                                          |                                       |
| 1                             | $0,5S_2 + H_2 \leftrightarrow H_2S$      | - 20,1                                |

Примітка: \* Зі знаком (-) – екзотермічний процес, зі знаком (+) – ендотермічний процес.

Із всіх хімічних реакцій, які відбуваються у процесах газифікації твердих палив, найбільше впливають на рівноважний склад газу реакція повного горіння вуглецю палива (1), реакція Будуара (6), реакція розкладення водяної пари (4), реакція гідрування вуглецю (9), реакція водяного газу (7) і реакція метанування оксиду вуглецю (10). Власно реакціями газифікації вуглецю твердого палива є сильно ендотермічні

реакції (4) та (6). Тому процес газифікації вуглецю твердого палива потребує підведення значної кількості високотемпературного тепла посереднім шляхом (алотермічний процес газифікації), або за рахунок одночасного спалювання частини твердого палива, що підлягає газифікації, до CO<sub>2</sub> (автотермічний процес).

За допомогою наступних трьох реакцій можна довести термодинамічну залежність всіх інших реакцій.



Константи рівноваги цих реакцій за температури T, К визначають з наступних формул:

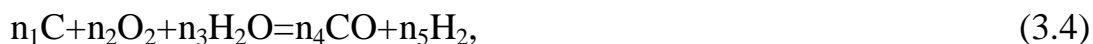
$$Kp1 = P_{\text{CO}}^2 / P_{\text{CO}_2}; \quad Kp2 = (P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}) / (P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}); \quad Kp3 = P_{\text{CH}_4} / P_{\text{H}_2}^2;$$

$$\lg Kp1 = -8947,7/T + 2,4673 \cdot \lg(T) - 0,0010824 \cdot T + 1,16 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 2,772;$$

$$\lg Kp2 = -2217,5/T - 0,297 \cdot \lg(T) - 0,0003525 \cdot T + 5,08 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 + 3,26;$$

$$\lg Kp3 = 3348/T - 5,95 \cdot \lg(T) + 0,00186 \cdot T - 1,095 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 11,79.$$

Наш алгоритм базується на попередньому розрахунку вихідних об'ємів газів, що утворюються при взаємодії певної кількості вугілля (з врахуванням і без нього його зольності) з окисниками згідно умовно незворотної брутто реакції (3.4):



де  $n_1 = 2, n_2 = 1, n_3 = 0, n_4 = 2, n_5 = 0$  для повітряного дуття;

$n_1 = 1, n_2 = 0, n_3 = 1, n_4 = 1, n_5 = 1$  для парового дуття;

$n_1 = 3, n_2 = 1, n_3 = 1, n_4 = 3, n_5 = 1$  для паро-киснево-повітряного дуття;

Цей прийом дозволяє задати кількість і склад вихідного газу, що за оборотними реакціями (3.1–3.3) визначає рівноважний склад генераторного газу.



Застосування парового дуття безперспективне тому, що можлива тільки періодична реалізація газифікації. У випадку повітряного дуття отримують низькокалорійний газ. Відмітимо, що безперервна автотермічна газифікація вугілля можлива з використанням паро-киснево-повітряного дуття або паро-кисневого дуття. Саме тому цей промислово важливий варіант і розглядається далі за текстом.

Щоб визначити рівноважний склад генераторного газу, необхідно розрахувати ступені перетворення:  $x$  – по CO,  $y$  – по CO<sub>2</sub>, та  $z$  – по H<sub>2</sub> реакцій (1 – 3), відповідно. Для цього складена система 3-х рівнянь (3.5) – залежності констант рівноваги від рівноважних концентрацій (парціальних тисків) відповідних компонентів, виражених через їх вихідні об'єми та ступені перетворення.

Рівноважний склад генераторного газу можна визначити за наступними рівняннями, м<sup>3</sup>:

$$\begin{aligned}V_{CO}^k &= V_{CO}^0 - V_{CO}^0 \cdot x + (V_{CO}^0 \cdot x/2 + V_{CO_2}^0) \cdot y; \\V_{CO_2}^k &= V_{CO_2}^0 + V_{CO}^0 \cdot x/2 - (V_{CO}^0 \cdot x/2 + V_{CO_2}^0) \cdot y; \\V_{H_2O}^k &= V_{H_2O}^0 + (V_{CO}^0 \cdot x/2 + V_{CO_2}^0) \cdot y; \\V_{H_2}^k &= V_{H_2}^0 - V_{H_2}^0 \cdot z - (V_{CO}^0 \cdot x/2 + V_{CO_2}^0) \cdot y; \\V_{CH_4}^k &= V_{CH_4}^0 + V_{H_2}^0 \cdot z/2; \\V_{N_2}^k &= V_{N_2}^0,\end{aligned}$$

де  $V_i^k$  – об'єм компоненту генераторного газу у стані рівноваги;

$V_i^0$  – об'єм компоненту вихідного газу – визначення цих об'ємів робиться в попередніх розрахунках згідно стехіометрії реакції (3.4) з врахуванням кількості і складу вугілля та дуття.

Оскільки молярна частка компоненту  $N_i^k = V_i^k / \Sigma V_i^k$ , а його парціальний тиск  $P_i^k = N_i^k \cdot P$  ( $P$  – загальний тиск, атм), після ряду перетворень система трьох рівнянь приймає вид:

$$K_{\partial 1} = \frac{(V_{CO}^0 - V_{CO}^0 \cdot x + (V_{CO}^0 \cdot x/2 + V_{CO_2}^0) \cdot y)^2 \cdot P}{(V_{CO}^0 - V_{CO}^0 \cdot x/2 + V_{CO_2}^0 + V_{H_2O}^0 + V_{H_2}^0 - V_{H_2}^0 \cdot z/2 + V_{CH_4}^0 + V_{N_2}^0) \cdot (V_{CO_2}^0 + V_{CO}^0 \cdot x/2 - (V_{CO}^0 \cdot x/2 + V_{CO_2}^0) \cdot y)}$$

$$K\delta 2 = \frac{(V_{CO}^0 - V_{CO}^0 \cdot x + (V_{CO}^0 \cdot x/2 + V_{CO_2}^0) \cdot y) \cdot (V_{H_2O}^0 + (V_{CO}^0 \cdot x/2 + V_{CO_2}^0) \cdot y)}{(V_{CO_2}^0 + V_{CO}^0 \cdot x/2 - (V_{CO}^0 \cdot x/2 + V_{CO_2}^0) \cdot y) \cdot (V_{H_2}^0 - V_{H_2}^0 \cdot z - (V_{CO}^0 \cdot x/2 + V_{CO_2}^0) \cdot y)} \quad (3.5)$$

$$K\delta 3 = \frac{(V_{CH_4}^0 + V_{H_2}^0 \cdot z/2) \cdot (V_{CO}^0 - V_{CO}^0 \cdot x/2 + V_{CO_2}^0 + V_{H_2O}^0 + V_{H_2}^0 - V_{H_2}^0 \cdot z/2 + V_{CH_4}^0 + V_{N_2}^0)}{(V_{H_2}^0 - V_{H_2}^0 \cdot z - (V_{CO}^0 \cdot x/2 + V_{CO_2}^0) \cdot y)^2 \cdot P}$$

Система рівнянь (3.5) є універсальною для всіх вище згаданих видів дуття. Рішення системи здійснювалося в середовищі MathCAD. З метою перевірки адекватності запропонованої математичної моделі у вигляді системи трьох рівнянь (3.5), виконано розрахунок для ідеального вугілля і стехіометричної кількості пари і кисню (повітря збагачене киснем):  $n_2 = 1$ ,  $n_3 = 1$  для реакції (4) (таблиця 3.2). Відхилення отриманих результатів від довідкових даних є незначним і знаходиться в межах прийнятної похибки, що дозволяє використовувати цю модель в розрахунках з реальними складами вугілля та дуття.

Особливістю запропонованої математичної моделі є можливість складання матеріального балансу, при цьому розраховується необхідна кількість дуття певного складу на задану масу вугілля – стовпчик 2, кількість вихідного газу, що утворюється згідно реакцій (7 – 9) – стовпчик 3, кількість і склад отриманого генераторного газу – стовпчики 4 – 6.

Таблиця 3.2 – Результати розрахунків рівноважного складу генераторного газу, отриманого з ідеального вугілля

| Температура 900 °С, тиск 20 атм., об'ємне співвідношення в дутті: $N_2/O_2 = 1$ ; $H_2O/O_2 = 1$ |            |                  |                               |                                     |                          |                       |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|------------------|-------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|-----------------------|
| Компонент                                                                                        | Прихід, кг | Вихідний газ, кг | Витрата в стані рівноваги, кг | Рівноважний об'єм, м <sup>3</sup> . | Рівноважний склад, % об. | Довідкові дані, % об. |
| 1                                                                                                | 2          | 3                | 4                             | 5                                   | 6                        | 7                     |
| Вугілля                                                                                          | 100,00     |                  | 19,20                         |                                     |                          |                       |
| Пар                                                                                              | 50,00      |                  |                               |                                     |                          |                       |
| O <sub>2</sub>                                                                                   | 88,89      |                  |                               |                                     |                          |                       |
| N <sub>2</sub>                                                                                   | 77,78      |                  |                               |                                     |                          |                       |
| CO <sub>2</sub>                                                                                  |            | 0,00             | 52,65                         | 26,804                              | 9,98                     | 11,05                 |
| CO                                                                                               |            | 233,33           | 150,78                        | 120,624                             | 44,93                    | 43,10                 |

|                  |        |        |        |         |        |        |
|------------------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|
| H <sub>2</sub>   |        | 5,56   | 3,84   | 43,001  | 16,02  | 16,10  |
| CH <sub>4</sub>  |        | 0,00   | 2,42   | 3,393   | 1,26   | 1,04   |
| N <sub>2</sub>   |        | 77,78  | 77,78  | 62,222  | 23,18  | 23,42  |
| H <sub>2</sub> O |        | 0,00   | 9,99   | 12,435  | 4,63   | 5,29   |
| Всього           | 316,67 | 316,67 | 316,67 | 268,479 | 100,00 | 100,00 |

Таблиця 3.3 – Вплив температури на параметри газифікації

(тиск 20 атм., об'ємне співвідношення в дутті: N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> = 1; H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> = 1)

| Тем-ра | Маса  | Ступінь перетворення |       |       | Рівноважний склад газу, % |       |                |                 |                |                  |
|--------|-------|----------------------|-------|-------|---------------------------|-------|----------------|-----------------|----------------|------------------|
| T, °C  | m, kg | x                    | y     | z     | CO <sub>2</sub>           | CO    | H <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | N <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O |
| 900    | 19,2  | 0,42                 | 0,317 | 0,109 | 9,98                      | 44,93 | 16,02          | 1,26            | 23,2           | 4,631            |
| 1000   | 7,561 | 0,177                | 0,354 | 0,076 | 3,64                      | 54,59 | 17,67          | 0,81            | 21,3           | 2,0              |
| 1050   | 4,451 | 0,11                 | 0,378 | 0,063 | 2,13                      | 56,88 | 18,21          | 0,66            | 20,8           | 1,3              |
| 1100   | 2,576 | 0,069                | 0,403 | 0,052 | 1,26                      | 58,21 | 18,61          | 0,53            | 20,5           | 0,854            |
| 1150   | 1,474 | 0,044                | 0,427 | 0,043 | 0,76                      | 58,96 | 18,91          | 0,44            | 20,4           | 0,57             |
| 1200   | 0,829 | 0,028                | 0,45  | 0,036 | 0,47                      | 59,4  | 19,14          | 0,36            | 20,2           | 0,389            |
| 1300   | 0,223 | 0,013                | 0,491 | 0,025 | 0,20                      | 59,8  | 19,43          | 0,26            | 20,1           | 0,192            |

Таблиця 3.4 – Вплив температури на параметри газифікації

(тиск 20 атм., об'ємне співвідношення в дутті: N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> = 1; H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> = 2)

| Тем-ра | Маса   | Ступінь перетворення |        |       | Рівноважний склад газу, % |        |                |                 |                |                  |
|--------|--------|----------------------|--------|-------|---------------------------|--------|----------------|-----------------|----------------|------------------|
| T, °C  | m, kg  | x                    | y      | z     | CO <sub>2</sub>           | CO     | H <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | N <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O |
| 600    | 41,488 | 0,997                | 0,098  | 0,505 | 31,734                    | 3,643  | 8,193          | 5,938           | 23,52          | 26,971           |
| 700    | 31,836 | 0,791                | 0,071  | 0,463 | 27,732                    | 11,846 | 13,571         | 5,047           | 21,823         | 19,98            |
| 800    | 14,381 | 0,417                | -0,571 | 0,387 | 18,949                    | 26,888 | 18,718         | 3,734           | 19,299         | 12,411           |
| 860    | 0,857  | 0,128                | -2,741 | 0,333 | 12,742                    | 37,03  | 21,161         | 2,95            | 17,726         | 8,39             |
| 865    | -0,281 | 0,104                | -3,37  | 0,328 | 12,254                    | 37,821 | 21,339         | 2,889           | 17,605         | 8,093            |
| 870    | -1,411 | 0,08                 | -4,636 | 0,324 | 11,774                    | 38,597 | 21,512         | 2,829           | 17,486         | 7,802            |

Внаслідок можливого протікання реакції (1, таблиця 3.1), що проявляється особливо при низьких температурах, в стовпчику 4 надано масу вуглецю, що не прореагував.

В таблицях 3.3 і 3.4 надано вплив температури і складу дуття на результати розрахунків маси вугілля, що не прореагувало (вихідна маса дорівнює 100 кг), ступенів перетворення за реакціями (1–3, таблиця 3.1) і рівноважного складу.

Аналіз отриманих даних свідчить про те, що при стехіометричному співвідношенні пари і кисню (таблиця 3.3) спостерігається неповне використання вугілля від 19,2 (900 °C) до 0,223 кг (1300 °C). При надлишку пари (таблиця 3.4) рівновага реакції (2, таблиця 3.1) зміщується в напрямку утворення  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2$  (від'ємні значення  $u$ , починаючи з температури 800 °C), що сприяє зсуву рівноваги реакції (1, таблиця 3.1) в напрямку утворення  $\text{CO}$ , а рівноваги реакції (3, таблиця 3.1) – в напрямку утворення метану. Для перебігу цих реакцій необхідна додаткова кількість вуглецю (від'ємні значення  $m$ , починаючи з температури 865 °C, таблиця 3.4), оскільки початково задана кількість вугілля (100 кг) враховується в розрахунках згідно реакції (4).

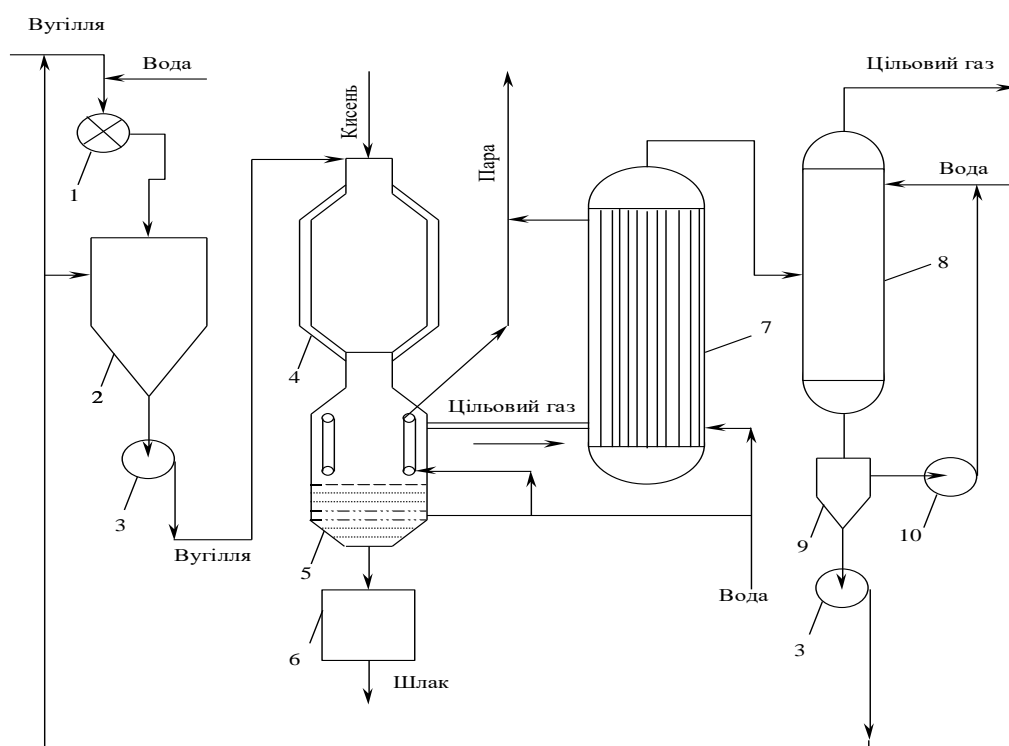
## **4 ТЕХНОЛОГІЧНІ СХЕМИ ГАЗИФІКАЦІЇ ВУГІЛЛЯ**

### **4.1 Процес Техасо**

Процес Техасо (Тексако) розроблений для газифікації водовугільної суспензії під тиском (3-4 МПа) в високотемпературному поточному вертикальному реакторі з введенням реагентів (водовугільна суспензія і кисень) у верхню частину реактора.

Розроблено процес американською фірмою Техасо Development Corporation (TDC), яка вже понад 40 років працює у напрямку газифікації дрібнозернистого вугілля під тиском.

Подрібнене вугілля йде (рисунок 4.1) на приготування водо-вугільної суспензії (співвідношення вугілля : вода = 1: (0,5-1,5) в залежності від типу вугілля). Суспензія насосом високого тиску за допомогою кільцевої форсунки вводиться в реакційний простір. Вугілля газифікується при 1100-1500 °С киснем, який подається центральною форсункою. При температурі процесу зола плавиться. Її охолоджують водяною парою, гранулюють і виводять через шлюз, що працює під тиском. Сирий газ спочатку в котлі-утилізаторі віддає більшу частину свого тепла, а потім в скруббері очищається від твердих частинок. Паливо, яке не було газифіковано або конвертувалося тільки частково, знову повертається в процес. Потім очищений сирий газ відмивається від  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ . Співвідношення  $\text{CO} : \text{H}_2$ , яке виходить при цьому, завжди трохи більше, ніж 1 : 1, і залежить від типу палива, яке використовується (у палива високого ступеня вуглефікації частина  $\text{CO}$  завжди помітно більше).



1 – млин для помелу вугілля; 2 – змішувач для отримання вугільної пульпи; 3 – насоси для вугільної пульпи; 4 – газогенератор; 5 – радіальний холодильник і гранулятор шлаку; 6 – бункер для шлаку; 7 – котел-

утилізатор; 8 – скруббер; 9 - згущувач (відстійник) для винесення палива;

10 – насос для води

Рисунок 4.1 – Схема процесу Тексако.

У США працюють 3 установки Техасо (на хімічних заводах для отримання синтез-газу). Установки такого типу є також у Німеччині, Нідерландах, Японії та в інших країнах.

Найбільш ефективно працює (з 1986 р.) промислова установка на заводі САР в м. Оберхауз-Холтені, яка побудована консорціумом Ruhrkohle Oel und Gas Ruhrchemie за участю ТДС для газифікації кам'яного вугілля Рура (250 тис. т) з отриманням 320 млн. м<sup>3</sup> синтез-газу ( $Q = 10-11$  МДж/нм<sup>3</sup>) та 140 млн. м<sup>3</sup> водню. Теплота спалювання вугілля 30 МДж/кг, температура плавлення золи 1150-1400 °С. Газифікація водовугільної суспензії здійснюється під тиском кисню 4 МПа і при температурі 1500-1800 К (1127-1427 °С).

#### 4.2 Процеси Koppers-Totzek-Shell

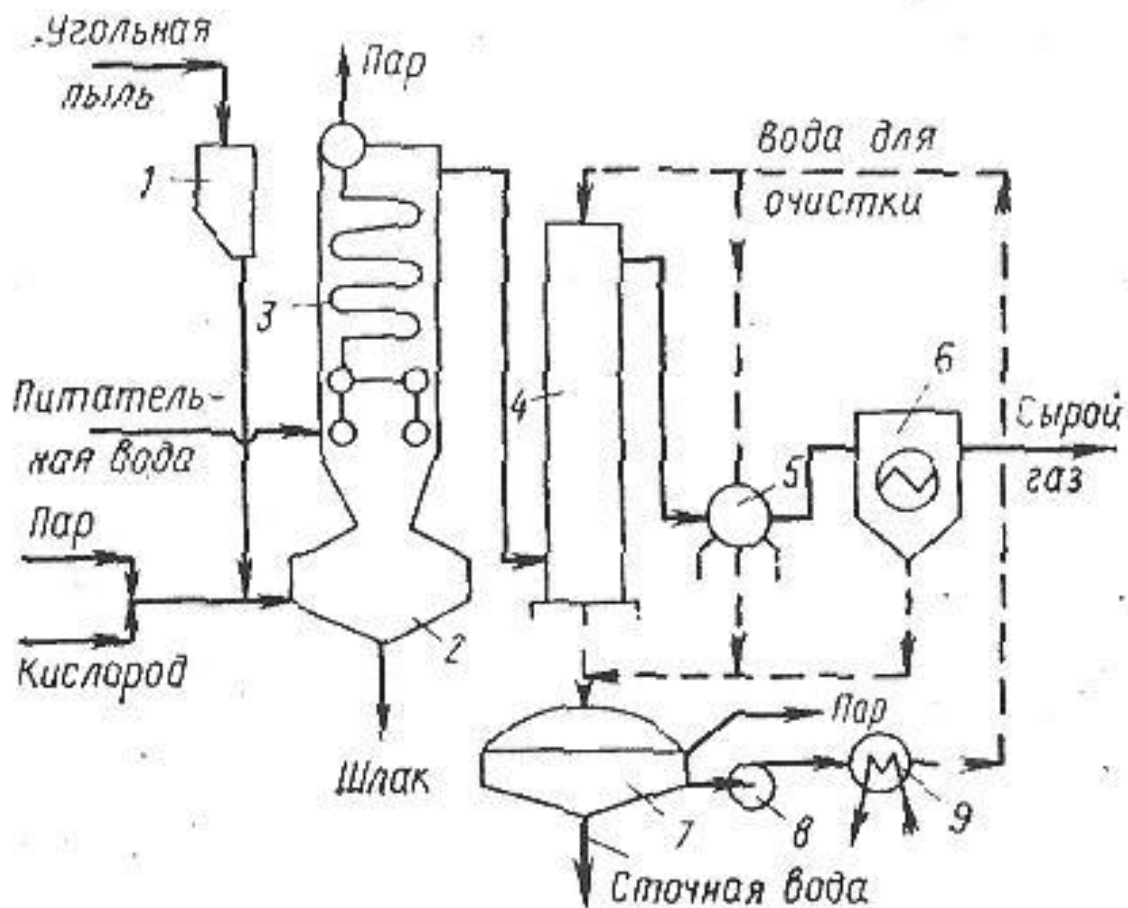
У способі Koppers-Totzek – на даний час найбільш випробуваний спосіб газифікації пилоподібного палива (працює в різних країнах близько 100 газогенераторів) – вугілля або інше (тверде або рідке) вуглецеве паливо газифікується киснем і водяною парою (прямоток) при атмосферному тиску.

Спосіб не пред'являє багато вимог до фізичних і хімічних властивостей палива. Необхідно тільки, щоб воно було подрібнене до частинок менше 0,1 мм. З економічних причин бажано, щоб вміст золи в паливі було нижче 40%, а залишкова вологість не перевищувала 6-8% для бурого вугілля або 1-2% для кам'яного.

Сушіння і подрібнення вугілля здійснюється за одну операцію. Для сушіння використовують гарячий димовий газ, який отримують при

спалюванні вугілля. Цей же газ використовують і для транспортування підсушеної вугільної маси до збірника. Відділення від вугільного пилу більших частинок здійснюється в циклоні.

Газогенератор Koppers-Totzek – це горизонтальна камера, футерована високотермостойким матеріалом. Форсунки для введення вихідних речовин (так звані «головки газифікації») розташовані зустрічно на торцевих поверхнях реакторної камери.



1 – бункер; 2 – газогенератор; 3 – водопідігрівач з паровим котлом;  
4 - скруббер-холодильник; 5 – дезінтегратор; 6 – мокрий електрофільтр;  
7 - відстійник для шламу; 8 – насос; 9 – холодильник

Рисунок 4.2 – Схема газогенераторного процесу Копперс-Тотцеку.

Пилоподібне вугілля потоком азоту подається в витратні бункера газогенератора (рисунок 4.2). Потім його ретельно перемішують з киснем і подають у реакторну камеру. Співвідношення кисню, вугільного пилу і водяної пари обирається таким, щоб була досягнута необхідна температура.

Особливість цього процесу – відділення більшої частини золи в рідкому стані. Температура газифікації – від 1500 до 1600 °С (в залежності від температури плавлення золи). При такому способі газифікації досягається високий ступінь перетворення вуглецю. Утворення газу з дуже високим вмістом СО свідчить, що паливо в пиловидному стані перш за все реагує з киснем. Додавання водяної пари при газифікації складає на 1 м<sup>3</sup> кисню 0,05 кг для бурого вугілля і 0,5 кг для кам'яного.

Спосіб Koppers-Totzek застосовується, як правило, для виробництва синтез-газу (для аміаку). Принцип прямоточної газифікації при високій температурі на виході дуже підходить для цього, оскільки в цьому випадку всі органічні речовини вугілля перетворюються в термодинамічно стабільні сполуки (СО<sub>2</sub>, СО, Н<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub>О) і при охолодженні газу не конденсуються смоли, масла, бензол, феноли. Завдяки цьому значно спрощується очищення сирого газу підсмольною водою.

Тепло, яке виділяється в газогенераторі при неповному окисненні вугілля, використовують для виробництва насиченої пари високого тиску (до 10 МПа).

Газогенератор має водяне охолодження через стінку, яке дозволяє виробляти пар низького тиску. З котла-утилізатора (КУ), в якому утворюється пар високого тиску, сирій газ прямує в скруббер-холодильник, де він охолоджується і відмивається. У результаті сирій газ очищається від частинок пилу, що утворюються при пірогенній обробці вугілля.

Отриманий газ ще не настільки чистий, щоб його подавати до компресора (дозволяється вміст твердих компонентів 0,3-10 мг/м<sup>3</sup>). Тому



він проходить ще раз промивання водою, а потім очищається в сепараторі і електрофільтрі від крапель води. Після цього газ стискають до робочого тиску на наступному етапі газопідготовки. Витрати кисню становлять 0,39-0,45 м<sup>3</sup> на 1 м<sup>3</sup> суміші CO + H<sub>2</sub>. ККД (як співвідношення теплоти спалювання газу і вугілля) знаходиться в межах 65-78%.

Склад сирого газу на виході з газогенератора Koppers-Totzek при переробці вугільного пилу буває звичайно такий (% об): CO – 57,2; H<sub>2</sub> – 30,7; CO<sub>2</sub> – 10,5; CH<sub>4</sub> – 0,1; N<sub>2</sub> – 1,2; H<sub>2</sub>S+COS – 0,3; Q = 11,2 кДж/м<sup>3</sup> газу.

Далі надаються видаткові коефіцієнти і вихід продуктів у розрахунку на 1 т зазначеного вугілля. Склад вугілля, %: H<sub>2</sub>O – 1; C – 70; H<sub>2</sub> – 5; S – 0,8; N<sub>2</sub> – 1,2; O<sub>2</sub> – 12; мінеральна частина – 10.

Витрати: кисню, м<sup>3</sup> – 610; електроенергії, кВт·год: – 66;

вологої пари, т: – 0,38; води в котел-утилізатор, т: – 2,6.

Вихід:

сирого газу, м<sup>3</sup>: – 1830; вологої пари, т: 5,5 МПа – 1,8; 0,25 МПа – 0,6.

У 1974 році фірми Krupp-Koppers і Shell International Petroleum Maatschappij розробили варіант способу Koppers-Totzek, який заснований на газифікації сухого пилоподібного вугілля на кисневому дуття під тиском (до 4 МПа) з використанням фізичного тепла для утворення насиченої і перегрітої водяної пари і синтез-газу, пристосованого для конверсії в рідкий стан.

Процес Shell після успішних пілотних і напівзаводських випробувань (1974-1981 р.) став основою багатьох промислових установок (з 1982 р. побудовано декілька заводів продуктивністю по вугіллю 1000 т/добу в Німеччині, США, Нідерландах, установки для ТЕЦ, метанолові заводів).

У процесі використовується той же газогенератор Koppers-Totzek (T = 1700-2000 К), але під тиском 2,5-4 МПа, з рідким шлаковидаленням. Стінки реакторної зони газогенератора в процесі Shell захищені

радіаційним покриттям, на якому отримують насичений пар. Сирий газ з невеликим вмістом золи охолоджується в КУ для утворення перегрітої пари, частина газу після стискання йде в систему охолодження високотемпературного газу, а залишкова частина – на скрубберне очищення водою.

Отриманий газ використовується для синтезу  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{NH}_3$  або рідкого палива. Сполуки сірки переробляються в процесі Клауса в елементарну сірку, тверді частинки ( $1\text{--}2 \text{ мг/нм}^3$ ) уловлюються і повертаються в реактор.

Сполуки хлору та фтору відокремлюються у вигляді солей натрію, калію, кальцію. Стічні води проходять біоочищення. Ступінь конверсії вуглецю досягає 90%. 80-83% енергетичного потенціалу вугілля переходить в газ, 16-18% – у перегріту пару. Склад очищеного газу:  $\text{CO}$  – 65%;  $\text{H}_2$  – 30%, а також  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Ar}$ . Сірка видаляється на 98-99%.

Дана технологія була в 1993 році реалізована на найбільшій в Європі ТЕЦ «Буггенум» («Buggenim») потужністю 253 МВт, яка працює за схемою ПГУ з газифікацією вугілля. Термічний ККД електростанції складає 43,4%.

Відмיתимо, що на сучасному етапі розвитку, це Китай з 50 установками газифікації вугілля є лідером у цій галузі.

## 5 РОЗРАХУНОК МАТЕРІАЛЬНОГО БАЛАНСУ

*Мета розрахунку: розробка програми матеріального балансу на прикладі парокроневої газифікації твердого палива, визначення енергетичних показників процесу.*

Вихідні дані

Таблиця 5.1 – Склад вугілля і генераторного газу

| № | Склад вугілля    | Ідентифікатор<br>в алгоритмі | %мас. |
|---|------------------|------------------------------|-------|
| 1 | Карбон (вуглець) | C                            | 74,3  |

|   |                                     |     |      |
|---|-------------------------------------|-----|------|
| 2 | Водень                              | H   | 4,75 |
| 3 | Кисень                              | O   | 13,3 |
| 4 | Азот                                | N   | 1,05 |
| 5 | Сірка                               | S   | 0,95 |
| 6 | зольність                           | ZL  | 4,65 |
| 7 | вологість                           | WP  | 1,0  |
| № | Склад генераторного газу            |     | %об. |
| 1 | Оксид вуглецю (II), CO              | A   | 57,6 |
| 2 | Оксид вуглецю (IV), CO <sub>2</sub> | B   | 11,8 |
| 3 | Водень, H <sub>2</sub>              | Y   | 29   |
| 4 | Сірководень, H <sub>2</sub> S       | K   | 0,3  |
| 5 | Азот, N <sub>2</sub>                | L   | 1,2  |
| 6 | Метан, CH <sub>4</sub>              | T   | 0,1  |
| 7 | Водяна пара                         | WPG | 0    |

Кількість генераторного газу, м<sup>3</sup>, M = 1000.

#### Алгоритм розрахунку

Функцією «Автосумма» перевірити вірність завдання складу вугілля і генераторного газу.

#### Баланс вуглецю.

Вуглець в газі, кг :  $CG = M \cdot (A + B + T) \cdot 12 / 22,4 / 100$ ;

$CG = 1000 \cdot (57,6 + 11,8 + 0,1) \cdot 12 / 22,4 / 100 = 372,32$ .

Витрати вугілля, кг:  $CY = (CG / C) \cdot 100$ ;

$CY = (372,32 / 74,3) \cdot 100 = 501,11$ .

#### Баланс водню.

Водень в газі, кг:  $HG = M \cdot (Y + 2 \cdot T + K) \cdot 2 / 22,4 / 100$ ;

$HG = 1000 \cdot (29 + 2 \cdot 0,1 + 0,3) \cdot 2 / 22,4 / 100 = 26,34$ .

Водень у вугіллі, кг:  $HY = CY \cdot H / 100$  ;  $HY = 501,11 \cdot 4,75 / 100 = 23,8$ .

Водень у вугіллі в складі вологи, кг:

$$HY1 = CY \cdot WP \cdot 2 / 100 / 18; \quad HY1 = 501,11 \cdot 1 \cdot 2 / 100 / 18 = 0,55.$$

Необхідно ввести водню з парою, кг:

$$HD = HG - HY - HY1; \quad HD = 26,34 - 23,8 - 0,55 = 1,99,$$

тобто необхідно ввести систему пари, кг:

$$HP = HD \cdot 18 / 2; \quad HP = 1,99 \cdot 18 / 2 = 17,9.$$

Баланс кисню.

$$\text{Кисень в газі, кг: } OG = M \cdot (2 \cdot B + A) \cdot 16 / 100 / 22,4;$$

$$OG = 1000 \cdot (2 \cdot 11,8 + 57,6) \cdot 16 / 100 / 22,4 = 580.$$

$$\text{Кисень у вугіллі, кг: } OY = CY \cdot O / 100; \quad OY = 501,11 \cdot 13,3 / 100 = 66,65.$$

Кисень у вугіллі в складі вологи, кг:

$$OY1 = CY \cdot WP / 100 \cdot 16 / 18; \quad OY1 = 501,11 / 100 \cdot 16 / 18 = 4,54$$

Необхідна кількість кисню, кг:  $OD = OG - OY - OY1;$

$$OD = 580 - 66,65 - 4,54 = 508,81.$$

Кисень, що подається з парою, кг:  $OP = HP \cdot 16 / 18;$

$$OP = 17,9 \cdot 16 / 18 = 15,91.$$

Необхідно додатково ввести кисню в складі технологічного кисню, кг:

$$OO = OD - OP; \quad OO = 508,81 - 15,91 = 492,9;$$

$$\text{або } OO1 = OO \cdot 22,4 / 32, \text{ м}^3; \quad OO1 = 492,9 \cdot 22,4 / 32 = 345,03, \text{ м}^3.$$

Баланс азоту.

Азот в газі, кг:  $NG = M \cdot L \cdot 28 / 22,4 / 100;$

$$NG = 1000 \cdot 1,2 \cdot 28 / 22,4 / 100 = 15,0.$$

Азот у вугіллі, кг:

$$NY = CY \cdot N / 100; \quad NY = 501,11 \cdot 1,05 / 100 = 5,26.$$

Надходить з дуттям (технологічний кисень) азоту, кг:

$$ND = NG - NY; \quad ND = 15,0 - 5,26 = 9,74 ;$$

$$ND1 = ND \cdot 22,4 / 28, \text{ м}^3; \quad ND1 = 9,74 \cdot 22,4 / 28 = 7,79 \text{ м}^3.$$

Склад технологічного кисню, що подається на газифікацію, %мас.:

$$OO2 = OO / (ND + OO) \cdot 100; \quad OO2 = 497,39 / (9,74 + 497,39) \cdot 100 = 98,08$$

$$ND2 = ND / (ND + OO) \cdot 100.$$

Аналогічно розрахувати об'ємну концентрацію, %об.,  $O_2$  ( $OO_3$ ) і  $N_2$  ( $ND_3$ ), у технологічному кисні (поступає з окремого трубопроводу), враховуючи об'єми кисню  $OO_1$  та азоту  $ND_1$ .

Баланс сірки.

Сірка в газі, кг:  $SG = M \cdot K \cdot 32 / 22.4/100$ ;

$$SG = 1000 \cdot 0,3 \cdot 32 / 22,4 / 100 = 4,28.$$

Сірка у вугіллі, кг:  $SY = CY \cdot S / 100$ ;

$$SY = 501,11 \cdot 0,95 / 100 = 4,76.$$

Сірка, що виноситься із золою, кг:

$$DC = SY - SG; \quad DC = 4,76 - 4,28 = 0,48.$$

Зола, кг:  $ZLL = CY \cdot ZL / 100$ ;  $ZLL = 501,11 \cdot 4,65 / 100 = 23,3$ .

Розрахунок матеріального балансу навести у таблицях 2.4 і 2.5.

Нижча теплотворна здатність вугілля за формулою Менделєєва, кДж/кг:

$$Q_{н.в.} = (81 \cdot C + 246 \cdot H - 26 \cdot (O - S) - 6 \cdot (WP + 9 \cdot H)) \cdot 4,187.$$

Дані по складу вугілля необхідно підставляти в % мас.

Теплотворна здатність газу, кДж/м<sup>3</sup>:

$$Q_g = (30,4 \cdot A + 25,7 \cdot Y + 85,7 \cdot T + 57 \cdot K) \cdot 4,187. \quad A, Y, T, K \text{ підставляються в \% об.}$$

Коефіцієнт корисної дії (К.К.Д.) газифікації:  $\eta = \frac{M \cdot Q_g}{CY \cdot Q_{н.в.}}$ .

Вивчити вплив зольності вугілля в інтервалі 5-25% крок 5% на  $Q_{н.в.}$  і К.К.Д. Збільшення зольності компенсувати зменшенням вмісту вуглецю у вугіллі. Побудувати відповідні діаграми.

Вищенаведений алгоритм передбачає розрахунок на 1000 м<sup>3</sup> сухого генераторного газу. Реально газифікація відбувається з надлишком водяної пари, що необхідно враховувати у розрахунках.

Таблиця 5.2 – Матеріальний баланс газифікації. (прихід)

| Компонент                              | кг         | % мас.        | м <sup>3</sup>  | %об. |
|----------------------------------------|------------|---------------|-----------------|------|
| ВУГІЛЛЯ:                               |            |               |                 |      |
| С                                      | CG         | C             |                 |      |
| О                                      | OY         | O             |                 |      |
| Н                                      | HY         | H             |                 |      |
| N                                      | NY         | N             |                 |      |
| S                                      | SY         | S             |                 |      |
| Вологість                              | WP· CY/100 | WP            |                 |      |
| Зольність                              | ZLL        | ZL            |                 |      |
| Сума                                   | CY         | Σ             |                 |      |
| ДУТТЯ:                                 |            |               |                 |      |
| H <sub>2</sub> O пара                  | HP         | HP/E· 100     | HP1=HP/18·22,4  |      |
| Кисень тех-<br>нологічний,<br>в т. ч.: | OO + ND    | (OO+ND)/E·100 | OO1 + ND1       |      |
| O <sub>2</sub>                         | OO         | OO2           | OO1             |      |
| N <sub>2</sub>                         | ND         | ND2           | ND1             |      |
| Сума                                   | E=HP+OO+ND | OO2+ ND2      | E1= HP1+OO1+ND1 |      |
| Усього                                 | CY + E     |               | E1              |      |

Таблиця 5.3 – Матеріальний баланс газифікації. (витрати)

|                  |                 |                                   |           |   |
|------------------|-----------------|-----------------------------------|-----------|---|
| Генератор. газ   |                 |                                   |           |   |
| CO               | A·M/100·28/22,4 | Заповни-<br>ти<br>самостій-<br>но | A · M/100 | A |
| CO <sub>2</sub>  | B·M/100·44/22,4 |                                   | B · M/100 | B |
| H <sub>2</sub>   | Y·M/100·2/22,4  |                                   | Y · M/100 | Y |
| CH <sub>4</sub>  | T·M/100·16/22,4 |                                   | T · M/100 | T |
| N <sub>2</sub>   | L·M/100·28/22,4 |                                   | L · M/100 | L |
| H <sub>2</sub> S | K·M/100·34/22,4 |                                   | K · M/100 | K |
| СУМА             | E2              | Σ                                 | M         | Σ |
| ЗОЛА             | ZLL             |                                   |           |   |
| Сірка з<br>золою | DC              |                                   |           |   |
| Усього           | E2+ ZLL+DC      |                                   | M         |   |

## 6 РОЗРАХУНОК ТЕПЛОВОГО БАЛАНСУ

Складений матеріальний баланс процесу газифікації вугілля дає можливість зробити тепловий розрахунок процесу. При цьому у випадку неповного використання вуглецю (недопал) тепловий розрахунок не має сенсу, оскільки такий процес є технологічно не вигідним.

Для теплового розрахунку необхідно використати деякі довідкові дані та зробити допоміжні розрахунки.

Так для теплового розрахунку необхідно використовувати значення питомих теплоємностей речовин, що приймають участь у процесі газифікації таблиці 6.1 і 6.2.

Таблиця 6.1 – Залежність питомої теплоємності різних марок вугілля від значення температури

| $t_0, ^\circ\text{C}$ | Довгополумене, Д,<br>кДж/(кг · °C) | Газове, Г,<br>кДж/(кг · °C) | Буре, Б,<br>кДж/(кг · °C) |
|-----------------------|------------------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| 100                   | 1,21                               | 1,202                       | 1,273                     |
| 200                   | 1,386                              | 1,373                       | 1,482                     |
| 300                   | 1,566                              | 1,545                       | 1,691                     |
| 400                   | 1,742                              | 1,724                       | 1,901                     |
| 500                   | 1,918                              | 1,862                       | 2,11                      |
| 600                   | 2,093                              | 2,064                       | 2,319                     |
| 700                   | 2,273                              | 2,236                       | 2,529                     |
| 800                   | 2,453                              | 2,412                       | 2,738                     |
| 900                   | 2,629                              | 2,583                       | 2,947                     |

Таблиця 6.2 – Залежність питомої теплоємності золи твердих палив від значення температури

| $t, ^\circ\text{C}$ | $C_{p\text{золи}}, \text{кДж} / (\text{кг} \cdot ^\circ\text{C})$ |
|---------------------|-------------------------------------------------------------------|
|---------------------|-------------------------------------------------------------------|

|      |         |
|------|---------|
| 800  | 0,95951 |
| 900  | 0,97208 |
| 1000 | 0,98465 |
| 1100 | 0,99722 |
| 1200 | 1,0056  |
| 1300 | 1,0475  |

Для розрахунку питомої теплоємності інших компонентів використати рівняння, кДж/(кмоль·К):

$C_p = a + b \cdot T - c \cdot T^{-2}$ , для неорганічних речовин;

та  $C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2$ , для органічних речовин.

У цих рівняннях  $T$  – температура, К.

Таблиця 6.3 – Значення коефіцієнтів для розрахунку питомої теплоємності неорганічних речовин, ккал/(кг·К)

| Речовина         | $a \cdot 10^2$ | $b \cdot 10^5$ | $c \cdot 10^{-3}$ | температурний інтервал, °С |
|------------------|----------------|----------------|-------------------|----------------------------|
| CO               | 23,6           | 4,29           | 0                 | 0 ÷ 2200                   |
| CO <sub>2</sub>  | 23,49          | 6              | 4,439             | 0 ÷ 900                    |
| H <sub>2</sub>   | 330            | 34,2           | 0                 | 0 ÷ 3200                   |
| H <sub>2</sub> S | 20,35          | 11             | 0                 | 100 ÷ 1700                 |
| H <sub>2</sub> O | 40             | 15             | 0                 | 100 ÷ 1700                 |
| O <sub>2</sub>   | 23,5           | 2,535          | 2,817             | 0 ÷ 1700                   |
| N <sub>2</sub>   | 23,8           | 3,58           | 0                 | 0 ÷ 2200                   |

Для переводу теплоємності в розірність кДж/(кг·К) помножити отримане значення на 4,187.

Таблиця 6.4 – Значення коефіцієнтів для розрахунку питомої теплоємності органічних сполук, кДж/(кмоль·К)

| Речовина        | a     | $b \cdot 10^3$ | $c \cdot 10^6$ |
|-----------------|-------|----------------|----------------|
| CH <sub>4</sub> | 14,15 | 74,66          | -17,43         |

Довідкові значення ентальпії перегрітої пари представлені у таблиці 6.5.



Таблиця 6.5 – Залежність ентальпії перегрітої пари при тиску  
 $P = 40$  атм від температури

| t, °C | i, кДж/кг |
|-------|-----------|
| 270   | 2876,435  |
| 300   | 2966,52   |
| 330   | 3046,549  |
| 360   | 3121,55   |
| 390   | 3194,037  |
| 420   | 3264,848  |
| 450   | 3334,821  |
| 480   | 3403,956  |
| 510   | 3473,091  |
| 540   | 3541,807  |
| 570   | 3610,942  |
| 600   | 3680,077  |
| 630   | 3749,212  |
| 660   | 3818,766  |
| 690   | 3888,739  |
| 720   | 3958,712  |
| 750   | 4029,523  |

Оскільки розрахунок теплового балансу заснований на результатах матеріального балансу, програмне втілення алгоритму теплового балансу виконати в рамках програми термодинамічного та матеріального розрахунків процесу газифікації вугілля різними окисниками з врахуванням складу вугілля та дуття.

Для теплового розрахунку процесу газифікації вугілля крім виконання вимог для термодинамічного та матеріального розрахунків необхідно:

- ввести значення температури, з якою подається вугілля, °С;
- ввести значення температури, з якою подається повітря або кисень дуття, °С;
- ввести значення температури з якою подається пара дуття, °С, при цьому це значення повинно бути не менше 270 °С;
- вказати значення втрат тепла в навколишнє середовище, %.

Далі згідно вищенаведених таблиць відбувається вибір або розрахунок значень питомої теплоємності речовин. Для розрахунку теплового балансу розраховуються статті приходу та витрат. Результати розрахунків зводяться в таблицю теплового балансу, в якій в статті приходу наведено кількість теплоти, кДж, та відсотковий вміст теплоти, що надходить:

- з вугіллям;
- з повітрям або киснем дуття;
- з парою дуття;
- за рахунок екзотермічного ефекту реакції утворення генераторного газу;
- кількість теплоти, яку необхідно додатково підводити для проведення процесу за заданих умов.

В статті витрат надають кількість теплоти, кДж, та відсотковий вміст теплоти, що витрачається за рахунок:

- виносу теплоти з генераторним газом;
- виносу теплоти з золою;
- втрат теплоти в навколишнє середовище.

Хімічний ефект реакції розраховується згідно закону Гесса, необхідні для цього розрахунку значення теплот утворення речовин наведено в таблиці 6.6.

Таблиця 6.6 – Значення стандартних теплот утворення  $\Delta H^0$ 

| Речовина          | $\Delta H^0$ , кДж/моль | $\Delta H^0$ , кДж/кг |
|-------------------|-------------------------|-----------------------|
| Волога у вугіллі  | -285,83                 | -15879,44444          |
| Вологість повітря | -241,81                 | -13433,88889          |
| Пар               | -241,81                 | -13433,88889          |
| CO                | -110,53                 | -3947,5               |
| CO <sub>2</sub>   | -393,51                 | -8943,409091          |
| H <sub>2</sub>    | 0                       | 0                     |
| N <sub>2</sub>    | 0                       | 0                     |
| H <sub>2</sub> O  | -241,81                 | -13433,88889          |
| H <sub>2</sub> S  | -20,6                   | -605,8823529          |
| CH <sub>4</sub>   | -74,85                  | -4678,125             |

Якщо від суми теплоти, що надходить з вугіллям, повітрям або киснем дуття, з парою дуття та теплоти за рахунок екзотермічного ефекту реакції утворення генераторного газу відняти кількість теплоти, що виноситься з генераторним газом та золою, втрати в навколишнє середовище – отримаємо значення кількості теплоти, яку необхідно додатково підводити за рахунок спалювання вугілля. Для цього передбачити розрахунок кількості вугілля, яку необхідно спалити та розрахунок компонентів, які при цьому витратяться (повітря або кисень дуття, азот та волога повітря) та кількість компонентів, які утворюються внаслідок такої взаємодії, пари та CO<sub>2</sub>. Також при спалюванні вугілля реального складу будуть надходити компоненти вугілля: H<sub>2</sub>S, азот вугілля, волога в складі вугілля та водень.

Для врахування додаткового надходження компонентів зробити перерахунок матеріального балансу, в якому враховані кількості

компонентів, які витратяться при спалюванні вугілля та ті кількості компонентів, які за рахунок цього утворюються. Після перерахунку матеріального балансу відбувається перерахунок теплового балансу з врахуванням додаткових кількостей компонентів та враховуючи кількість теплоти, яка утворюється за рахунок спалювання вугілля.

Результати перерахованого теплового балансу зводяться в таблицю, аналогічну описаній вище, тільки з додатковою статтею про кількість теплоти, що утворюється за рахунок спалювання вугілля. Одного перерахунку теплового балансу достатньо для знаходження параметрів проведення автотермічного процесу.

Для прикладу, зроблено ряд розрахунків для оцінки можливості автотермічності проведення процесу газифікації при різних видах дуття, результати розрахунків наведені в таблиці 6.7.

Розрахунки виконані для реального високозольного вугілля: С – 57,6%; Н – 3,1%; S – 0,3%; N – 0,5%; О – 4,7%; Z – 25,8% W – 8% та за таких параметрів проведення процесу (наведено всі параметри, які можуть впливати на тепловий розрахунок, але в залежності від обраного виду дуття деякі параметри автоматично не враховуються в розрахунку):

|                                                                                                     |       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Температура проведення процесу, °C                                                                  | 900   |
| Тиск процесу, атм                                                                                   | 1     |
| Співвідношення N <sub>2</sub> : O <sub>2</sub> (X1) (для повітряного та пароповітряного дуття)      | 79/21 |
| Співвідношення N <sub>2</sub> : O <sub>2</sub> (X1) (для паро-кисневого дуття)                      | 3/97  |
| Співвідношення H <sub>2</sub> O : O <sub>2</sub> (X2) (для паро-кисневого та пароповітряного дуття) | 1     |
| Вологість повітря, г/м <sup>3</sup> (для повітряного та пароповітряного дуття)                      | 17    |
| Початкова температура вугілля, °C                                                                   | 10    |
| Максимальна температура повітря дуття, °C                                                           | 300   |
| Початкова температура пари, °C                                                                      | 270   |

Таблиця 6.7 – Результати розрахунку теплового балансу

| Розрахункові кількості компонентів            | Повітряна газифікація | Пароповітряна газифікація | Паро-киснева газифікація |
|-----------------------------------------------|-----------------------|---------------------------|--------------------------|
| Вугілля, кг                                   | 113,959               | 111,985                   | 107,878                  |
| Пара дугтя, кг                                | 0                     | 28,8                      | 28,8                     |
| Кисень дугтя, кг                              | 71,444                | 45,937                    | 46,13                    |
| Азот дугтя, кг                                | 235,17                | 151,208                   | 1,248                    |
| Волога повітря, кг                            | 4,048                 | 2,603                     | 0                        |
| Генераторний газ, м <sup>3</sup>              | 366,668               | 329,807                   | 199,849                  |
| Необхідна кількість вугілля на спалювання, кг | 0,523                 | 12,518                    | 5,425                    |

Також зроблений аналогічний розрахунок для пароповітряного та паро-кисневого дугтя при співвідношення  $H_2O : O_2$  (X2) рівним 2 (інші параметри проведення процесу ті самі). Результати таких розрахунків наведені в таблиці 6.8.

Таблиця 6.8 – Результати розрахунку теплового балансу

| Стаття, кількість                | Пароповітряна газифікація | Паро-киснева газифікація |
|----------------------------------|---------------------------|--------------------------|
| Вугілля, кг                      | 148,073                   | 144,161                  |
| Пара дугтя, кг                   | 57,6                      | 57,6                     |
| Кисень дугтя, кг                 | 44,241                    | 44,424                   |
| Азот дугтя, кг                   | 145,625                   | 1,202                    |
| Волога повітря, кг               | 2,507                     | 0                        |
| Генераторний газ, м <sup>3</sup> | 415,033                   | 289,722                  |
| Необхідна кількість вугілля на   | 24,665                    | 17,806                   |

|                |  |  |
|----------------|--|--|
| спалювання, кг |  |  |
|----------------|--|--|

З результатів наведених в таблицях 6.7 та 6.8 можна зробити висновок, що повітряна газифікація є майже автотермічним процесом, для забезпечення повної автотермічності необхідно підвищувати температуру повітря дуття, це можна зробити за рахунок теплообміну з отримуваним генераторним газом. Для забезпечення автотермічності пароповітряної та паро-кисневої газифікації необхідно спалювати додаткову кількість вугілля.

Алгоритм теплового розрахунку дозволяє зробити оцінку можливості проведення автотермічного процесу для різних видів дуття та при різних умовах проведення процесу. Нагадаємо, що повітряна газифікація дозволяє отримувати генераторний газ з найменшою калорійністю, а парокиснева – з найвищою, при цьому з низким вмістом азоту.

#### СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ТА ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Товажнянський Л.Л. Технологія зв'язаного азоту. Підручник /Л. Л.Товажнянський, О.Я Лобойко, Г.І. Грінь, І.О. Слабун та ін.. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2007. – 536 с.
2. Справочник азотчика: в 2-х т. Т. 1: Физико-химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов. Очистка технологических газов. Синтез аммиака. – 2 изд., перераб., М.: Химия, 1986. – 512 с.
3. Справочник азотчика: в 2-х т. Т. 1: Физико-химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов. Очистка технологических газов. Синтез амиака. Синтез метанола. / общ. ред. Е. Я. Мельников. – М. : Химия, 1967. – 492 с.
4. Концевой А.Л, Концевой С.А., Васенко Л.В. Метод розрахунку рівноважного складу генераторного газу одержаного при газифікації вугілля. Вопросы химии и химической технологии, т. 4 (108), 2016, с.51-55.
5. Концевой А.Л, Голубева М.В. Термодинамічні аспекти газифікації вугілля з врахуванням його складу та складу дуття. III Всеукраїнський з'їзд екологів з

міжнародною участю. Україна, Вінниця, 21 – 24 вересня 2011 р. Збірник наукових статей, т.2, с. 581-584.

6. Краткий справочник физико-химических величин. Издание девятое / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаровой. – СПб.: Специальная Литература, 1998. – 232 с.

7. Шиллинг Г-Д. Газификация угля. / Г-Д. Шиллинг, Б. Бонн, У. Краус; Пер с нем и ред.. С.Р. Исламов – М.: Недра, 1986. – 175 с.

## **Г. ВИРОБНИЦТВО ВОДНЮ МЕМБРАННИМ РОЗДІЛЕННЯМ ПРОДУВНОГО ГАЗУ**

### **ЗМІСТ**

|                                                             |     |
|-------------------------------------------------------------|-----|
| Вступ .....                                                 | 184 |
| Загальні відомості.....                                     | 185 |
| 2 Опис технологічної схеми розділення продувних газів ..... | 189 |
| 3 Розрахунок матеріального балансу.....                     | 191 |
| 4 Розрахунок теплового балансу.....                         | 194 |
| Список рекомендованої та використаної літератури.....       | 196 |

## ВСТУП

Мембранна технологія – галузь хімічної технології, пов'язана з процесами розділення рідинних і газових сумішей за допомогою напівпроникних мембран. Процес мембранного розділення – процес перетворення потоку суміші, що розділяється в два потоки, збагачених різними компонентами суміші, при переважному проникненні одного з них через напівпроникну мембрану. Проникність мембран – здатність мембрани пропускати речовину; напівпроникні мембрани мають властивість переважно пропускати певні компоненти рідких або газових сумішей. Впровадженню мембранного методу розділення газів у промисловості сприяли результати вивчення явищ, пов'язаних з селективним перенесенням молекул газів через суцільні (гомогенні) і мікропористі мембрани, які мають неорганічну або полімерну природу; успіхи в синтезі полімерів з газороздільними властивостями; розробка методів отримання високопродуктивних (асиметричних, композиційних, напилених і т. д.) полімерних, металевих і керамічних мембран, створення конструкцій та й методів розрахунку мембранних апаратів і установок.

Перспективи застосування мембранного розділення газів в хімічній промисловості визначаються, перш за все, простотою апаратурного оформлення процесу, безреагентністю, економічністю, тривалою роботою газороздільних мембран при незмінних їх характеристиках, можливістю повної автоматизації установок і т. п.



Мембранне розділення газів використовують в технології переробки природних газів, збагачення повітря киснем, концентрування водню продувних газів синтезу аміаку, для створення регульованого газового середовища при зберіганні сільськогосподарської продукції та багатьох інших цілей. Також перспективним є використання мембранного газорозділення для очищення суміші газів.

## 1 ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ

Процеси мембранного розділення вміщують в себе декілька послідовних стадій: перенос компонентів вихідного потоку до мембрани, проникнення цих компонентів у мембрану, транспортування їх через мембрану з наступним відводом продуктів розділення з протилежної її сторони. Таким чином, в основі мембранного розділення закладено процеси проникнення та дифузії, що затруднені поверхневими явищами.

У кожному з мембранних процесів використовують мембрани, які характеризуються спеціальними властивостями. Важливою властивістю мембран є селективність. Селективність – здатність мембрани мати різну проникність за відношенням до різних компонентів суміші, що розділяється. Мірою селективності мембран є коефіцієнт затримки речовини  $\phi$ , що характеризує зміну співвідношення компонентів суміші до і після мембрани. Селективність  $\phi$  (частка) процесу розділення за допомогою напівпроникних мембран визначають наступним чином:

$$\phi = (x_1 - x_2) / x_1,$$

де  $x_1$  і  $x_2$  – концентрації газу до і після мембрани.

Для мембран в якості основної характеристики поряд з селективністю розглядається питома продуктивність (проникність) – потік речовини (об'ємний, масовий або молярний), що проходить через одиницю поверхні мембрани в одиницю часу. Одиниці виміру:  $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ ;  $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ ;  $\text{моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ ;  $\text{л}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$  і т. д. Так як проникність зростає за лінійним законом з перепадом тисків на мембрані, гідродинамічні властивості

мембрани в більшій мірі характеризуються відношенням питомої продуктивності до цього перепаду тисків. Коефіцієнт проникності – кількість газу, перенесеного через одиницю поверхні мембрани в одиницю часу на одиницю рушійної сили. Одиниці виміру цього коефіцієнту  $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$ ;  $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$ ;  $\text{моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$ ;  $\text{л}/(\text{м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{МПа})$ . Так як питома продуктивність обернено пропорційна товщині мембрани, коефіцієнт проникності  $K$  часто відносять до одиниці товщини мембрани. В цьому випадку одиниці виміру  $\text{кг}/(\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$ ;  $\text{м}^3/(\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$ ;  $\text{моль}/(\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$ ;  $\text{л}/(\text{м} \cdot \text{год} \cdot \text{МПа})$

Якщо  $e$  (м) товщина мембрани, то витрата газу дорівнює,  $\text{м}^3/\text{с}$ :

$$Q = K \cdot A(P_2 - P_1) / e,$$

де  $K$  – коефіцієнт проникності,  $\text{м}^3/(\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$ ;

$A$  - площа мембрани,  $\text{м}^2$ ;

$P_2, P_1$  – тиск, Па.

Цей зв'язок показує, що основними параметрами для витрати є:

- різниця парціального тиску ( $P_2 - P_1$ ), яка також називається рушійною силою;
- проникність, яка залежить від природи (властивостей) газу і полімеру.

Проникність залежить також від температури: підвищується з підвищенням температури.

Практичний інтерес представляє виділення водню на металевих мембранах. Застосування металевих мембран для виділення водню з газових сумішей обумовлено тим, що проникність водню через різні метали (платину, паладій, нікель, залізо та ін.) в багато разів вища проникності інших газів. Для отримання водню високої чистоти використовують мембрани з паладію та його сплавів. В СРСР був створений полікомпонентний сплав паладію В-1, призначений для виділення водню з газових сумішей при високих тисках та температурах.

Установка для виділення водню з продувних газів циклу синтеза складається з теплообмінника, підігрівача, дифузійного розділювача, оснащеного мембранами з сплаву В-1, та конденсатора аміаку. Продувний газ з циклу синтеза аміаку під тиском 30 МПа нагрівають до 450 °С у теплообміннику і підігрівачі і подають у дифузійний розділювач. Водневу фракцію з чистотою 99,99% (об.)  $H_2$  охолоджують у теплообміннику і направляють користувачу. Непродифундовані гази можуть бути використані як паливо і як сировина для виробництва аргону. Аміак з газу, що надходить, конденсують і виводять з установки у рідкому стані.

Перспективним напрямком технології виготовлення напівпроникних мембран є створення полих волокон-капілярів. Діаметр капілярів сягає десятих і сотих часток міліметра, товщина стінки – соті й тисячні частки. Мембрани у вигляді полих волокон можна компактно розміщувати у апараті, створюючи площу активної поверхні розділення до  $5000 \text{ м}^2 / \text{м}^3$ .

Селективність полімерних мембран по відношенню до водню значно нижча, ніж у металевих. Однак великою перевагою полімерних мембран є можливість виділення водню з різних газових сумішей без хімічної взаємодії з воднем. Внаслідок цього довговічність та вартість полімерних мембран набагато нижча, ніж у мембран з паладію, його сплавів і навіть неблагородних металів.

## **2 ОПИС ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ РОЗДІЛЕННЯ ПРОДУВНИХ ГАЗІВ**

Продувні гази таких циклічних процесів, як синтез аміаку і переробка нафти, зазвичай мають високий (до 5,0-10,0 МПа) тиск. Тому гідравлічний опір мембранного апарата не відіграє суттєвої ролі. Вибір типу апарата визначається таким чинником, як щільність упаковки мембран (сумарна поверхня мембран в одиниці об'єму). Найбільшого

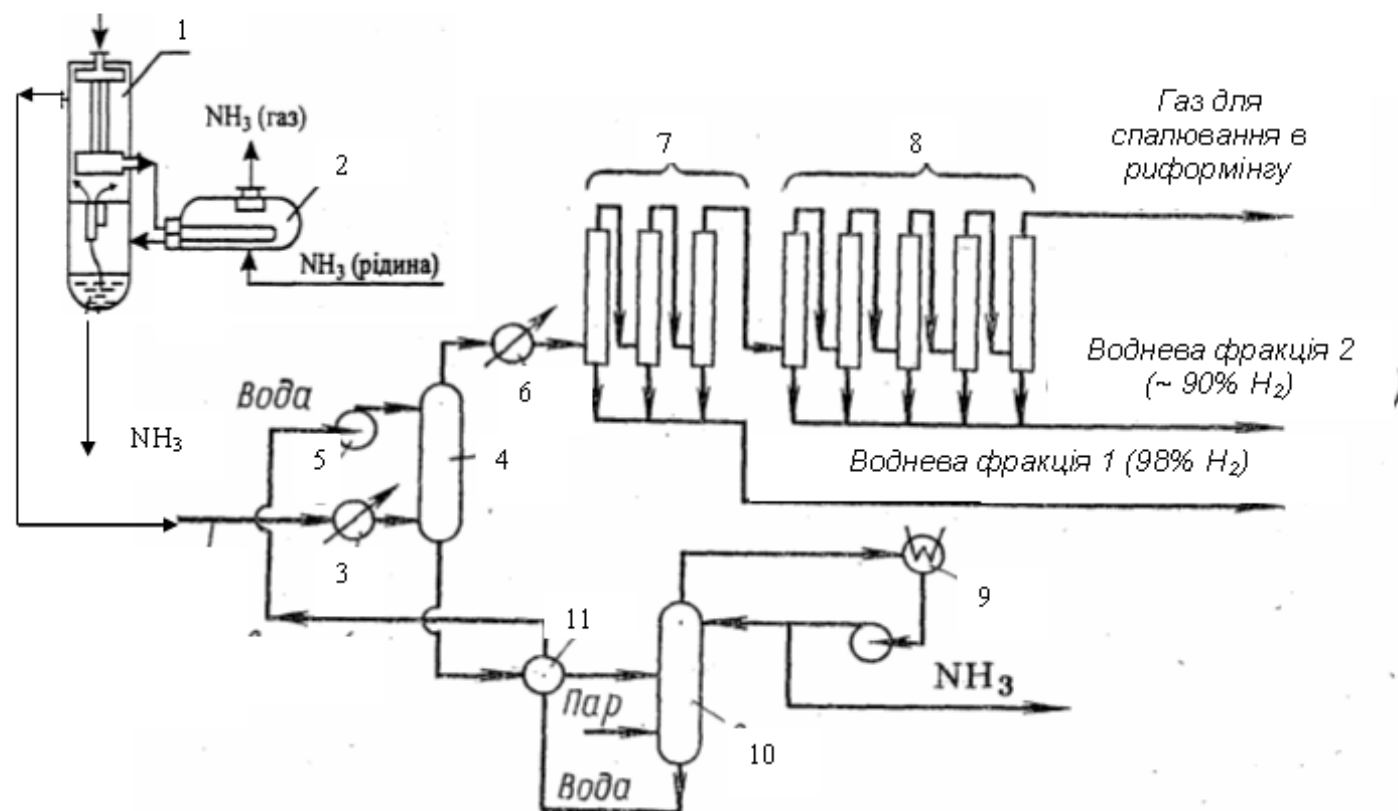
поширення в установках вилучення водню знайшли мембранні модулі на основі пустотілих волокон. Промислове застосування для виробництва водню з продувного газу відділення синтезу аміаку знайшли установки компанії “Монсанто”, що використовують мембранні модулі з пустими волокнами “Призм”. Мембрана представляє собою порожнє волокно на основі полісульфона, на зовнішню поверхню якого нанесений тонкий дифузійний шар із поліорганосилоксану з високою газопроникністю, але порівняно низькою селективністю. Обидва показники погіршуються в присутності аміаку в газі. Модуль може працювати при 0-55 °С і різницею тисків між напорним та дренажним каналами 1,0-14,8 МПа. Слід зазначити, що мембранна установка виробництва водню із продувних газів синтезу аміаку стає невід’ємною частиною сучасного енерготехнологічного агрегату великої одиничної потужності і дає суттєвий прибуток.

Продувні газу таких циклічних процесів як синтез аміаку вміщують рідини в дисперсному стані, тому в промислових установках виділення водню обов’язково передбачено стадію підготовки газу перед подачею в мембранні установки. Особливо важливим є видалення аміаку, який негативно впливає на властивості мембрани.

Технологічна схема отримання водню мембранним розділенням продувного газу зображена на рисунку 2.1. Продувний газ охолоджується в випарнику (аміачна холодильна установка) 1 і подається на сепаратор 2, в якому сконденсований аміак відділяється від газу. Залишковий аміак відмивається в скрубєрі з утворенням аміачної води заданої концентрації. Очищений від аміаку газ подається у мембранні картриджі “Призм”. Виділення водню відбувається в три ступені. Газ, що пройшов через мембрани 1-ої ступені має тиск 5,4-6,4 МПа та містить 93-94%об. водню, подається на 2-у ступінь розділення. Газ, що не пройшов через мембрани, надходить до сепараторів 3-ї ступені, призначених для збагачення газового

потокa воднем. Газ, що пройшов мембрани 2-ої ступені, містить 98% водню, 3 ступені - 89%. Газ, що не пройшов через ці картриджі, подається в лінію паливного газу. Концентрація аргону в цьому потоці досягає 13%об. і тому можливо одержувати в додатковому блоці розділення товарного продукту – аргону.

Продувний газ



1 – сепаратор; 2 – випарник; 3, 6, 11 – підігрівачі; 4 – водяний скруббер; 5 – насос; 7, 8 – призматичні сепаратори (перша та друга батарея); 9 – конденсатор аміаку; 10 – абсорбер для відмивки від аміаку.

Рисунок 2.1 – Технологічна схема отримання водню мембранним розділенням продувного газу.

На рисунку 2.2 надано схему матеріальних потоків, за якими розраховують матеріальний баланс.

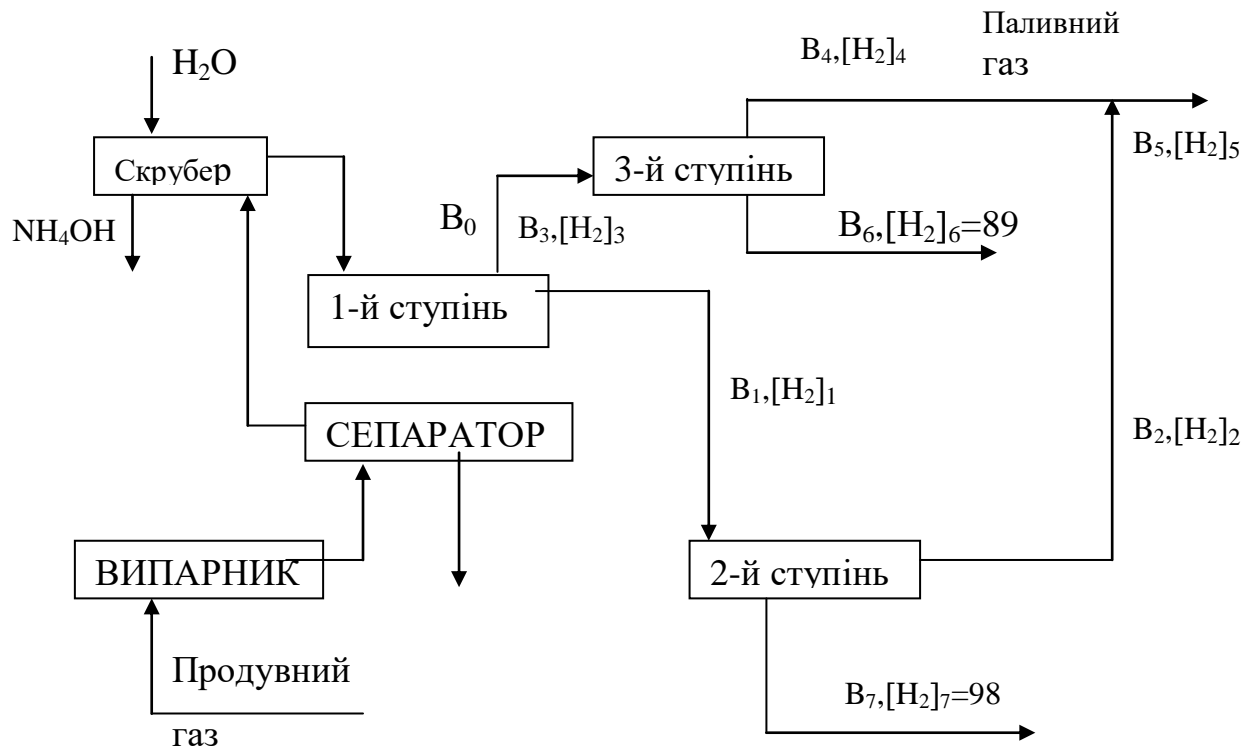


Рисунок 2.2 – Схема матеріальних потоків.

Описана вище триступенева установка експлуатується на ПРАТ «ЧЕРКАСИАЗОТ». Відзначимо, що сучасні установки мають тільки один блок мембран, який дозволяє отримати водень високої чистоти на ПРАТ «РІВНЕАЗОТ». Матеріальні розрахунки при цьому значно спрощуються до вирішення системи 2-х рівнянь.

### 3 РОЗРАХУНОК МАТЕРІАЛЬНОГО БАЛАНСУ

*Мета розрахунку - визначення кількості і складу газу на вході і виході кожного апарату, кількості аміачної води, що утворюється, витрати знесоленої води.*

#### ***Вихідні дані***

Концентрація компонентів продувного газу, %об., (ідентифікація):

H<sub>2</sub> 59,3 (C1); N<sub>2</sub> 19,85 (C2); CH<sub>4</sub> 8,75 (C3);

Ar 4,8 (C4); NH<sub>3</sub> 7,3 (C5).

Концентрація H<sub>2</sub> в паливному газі, %об., 14,5 (C).

Концентрація H<sub>2</sub> в газі на вході в 2-й ступінь, частки об., 0,94 ([H<sub>2</sub>]<sub>1</sub>).

Концентрація аміачної води, що утворюється, %мас., 17,5 (C<sub>av</sub>).

Продуктивність, м<sup>3</sup>/год:

по 89% газу в перерахунку на 100% H<sub>2</sub> 9000 (R<sub>1</sub>);

по 98% газу в перерахунку на 100% H<sub>2</sub> 4500 (R<sub>2</sub>);

по паливному газу в перерахунку на 100% H<sub>2</sub> 1200 (R<sub>3</sub>).

Витрати газу на вході в 2-й ступінь 6000 нм<sup>3</sup>/год (B<sub>1</sub>).

Температура газу на виході з випарника, К 278 (T1).

Температура знесоленої води на зрошування скрубера, К 308 (T2).

Тиск у випарнику, МПа 25 (P). Тиск у скрубєрі, МПа 13 (P<sub>1</sub>).

Температура продувного газу на виході зі скрубєру 308 К (T3).

#### ***Алгоритм розрахунку***

Послідовно визначити:

- залишковий вміст аміаку в продувному газі після випарника C<sub>NH3</sub> за формулою Ларсона – Блека  $C_{NH3} = 10^{(4.1856 - 1099.544/T1 + 5.98788/\sqrt{(P*10)})}$ ;
- витрату H<sub>2</sub> у випарник, м<sup>3</sup>/год  $R_0 = R_1 + R_2 + R_3$ ;
- витрату продувного газу у випарник, м<sup>3</sup>/год  $V_1 = R_0 / C_1 \cdot 100$ ;
- витрату газу після сепаратору, м<sup>3</sup>/год



$$V_2 = V_1(100 - C_5) / (100 - C_{NH_3});$$

$$\text{- витрату сконденсованого аміаку, м}^3/\text{год } V_{NH_3} = V_1 - V_2;$$

$$\text{- витрату сконденсованого аміаку, кг/год } G_{NH_3} = (V_1 - V_2) / 22,4 \cdot 17;$$

$$\text{- витрату } NH_3 \text{ з сепаратора в скруббер, м}^3/\text{год}$$

$$N_1 = V_2 \cdot C_{NH_3} / 100;$$

$$\text{- витрату газу зі скрубера, м}^3/\text{год } B_0 = V_2 - N_1;$$

$$\text{- концентрацію } H_2 \text{ в газі на виході з скрубера, частки об.}$$

$$[H_2]_0 = R_0 / B_0;$$

$$\text{- витрату газу на виході 3-ї ступені, м}^3/\text{год } B_6 = R_1 / 0.89.$$

Для розрахунку витрат інших потоків використати систему рівнянь матеріальних балансів по водню (дивись позначення на схемі):

$$B_0[H_2]_0 = B_1[H_2]_1 + B_3[H_2]_3;$$

$$B_3[H_2]_3 = B_4[H_2]_4 + B_6[H_2]_6;$$

$$B_1[H_2]_1 = B_2[H_2]_2 + B_7[H_2]_7 .$$

$$B_0 = B_1 + B_3;$$

$$B_1 = B_7 + B_2;$$

$$B_3 = B_4 + B_6.$$

Визначення невідомих  $B_2, B_3, B_4, (м^3/\text{год})$  та  $[H_2]_2, [H_2]_3, [H_2]_4, (\text{частки об.})$  проводиться як:

$$\text{- } B_3 = B_0 - B_1 ;$$

$$\text{- } [H_2]_3 = (B_0 \cdot [H_2]_0 - B_1 \cdot [H_2]_1) / B_3 ;$$

$$\text{- } B_4 = B_3 - B_6 ;$$

$$\text{- } [H_2]_4 = (B_3 \cdot [H_2]_3 - R_1) / B_4 ;$$

$$\text{- } B_2 = B_1 - R_2 / 0,98;$$

$$\text{- } [H_2]_2 = (B_1 \cdot [H_2]_1 - R_2) / B_2 .$$

Розрахувати кількість і склад газу для восьми точок схеми матеріальних потоків за наступним алгоритмом. Результати представити в таблицях відповідно кожній точці схеми (компонент,  $м^3/\text{год}$ , %).

Для точки **1** витрата окремих компонентів, м<sup>3</sup>/год, розраховується як:

$$Q1i_{\text{комп}} = V_1 \cdot C_i / 100.$$

Для точки **2** (вхід в скруббер) необхідно врахувати видалення частини сконденсованого аміаку в сепараторі  $V_{\text{NH}_3}$ , тобто витрата аміаку у точці 2 дорівнює його витраті у точці 1 за виключенням  $V_{\text{NH}_3}$ :  $Q2_{\text{NH}_3} = Q1_{\text{NH}_3} - V_{\text{NH}_3}$ . Правильність розрахунку перевіряють за значенням концентрації аміаку, що повинна дорівнювати  $C_{\text{NH}_3}$ . Витрати інших компонентів розрахувати нехтуючи розчинністю газів в аміаку, тобто їх об'єми залишаються незмінними в точці 2 по відношенню до точки 1.

Приймаємо, що на виході зі скрубберу (точка **3**) аміак відсутній і нехтуємо розчинністю газів в аміаку. Розрахувати витрати компонентів  $Q3i_{\text{комп}}$  та їх склад на виході скрубберу.

Оскільки після першої ступені газовий потік розділяється (точки **4** і **5**), необхідно визначити деякі проміжні величини. Витрата всіх інших компонентів (за винятком водню) газової суміші після скрубберу  $U$  і після першої ступені  $U1$ :  $U = B_0 - R_0$ ;  $U1 = B_1 - B_1 \cdot [H_2]_1$ .

Для точки **4** витрату водню визначаємо як:  $Q4_{H_2} = B_1 \cdot [H_2]_1$ ,

Витрата окремих компонентів в точці **4** обчислюється як:

$$Q4i_{\text{комп}} = Q3i_{\text{комп}} \cdot U1/U.$$

Для точки **5** витрату водню визначаємо як:  $Q5_{H_2} = B_3 \cdot [H_2]_3$ ,

витрата всіх інших компонентів газової суміші  $U2$ :  $U2 = B_3 - (B_3 \cdot [H_2]_3)$ ;

Витрата окремих компонентів обчислюється як:  $Q5i_{\text{комп}} = Q3i_{\text{комп}} \cdot U2/U$ .

Для точки **6** витрата всіх інших компонентів суміші (за винятком витрат водню – див. вихідні дані):  $U3 = (R_2 / 0,98) - R_2$ .

Витрата окремих компонентів обчислюється як:  $Q6i_{\text{комп}} = Q4i_{\text{комп}} \cdot U3/U1$ .

Для точки **7** витрата всіх інших компонентів (за винятком витрат водню - див. вихідні дані) суміші:  $U4 = B_6 - R_1$ .

Витрата окремих компонентів обчислюється як:  $Q7i_{\text{комп}} = Q5i_{\text{комп}} \cdot U4/U2$ .

Для точки **8** витрата водню розраховується згідно потокової схеми за відомими значеннями його витрат в 5 і 7 точках, 4 і 6 точках – див. рисунок:  $Q_{H_2} = (Q_{5H_2} - Q_{7H_2}) + (Q_{4H_2} - Q_{6H_2})$ .

Витрата всіх інших компонентів газової суміші  $U_5 = (R_3 / C \cdot 100) - R_3$ .

Витрата окремих компонентів обчислюється як:  $Q_{8i_{\text{комп}}} = Q_{5i_{\text{комп}}} \cdot U_5 / U_2$ .

Витрата аміаку абсорбованого у скрубєрі, кг/год.:  $N_0 = N_1 \cdot 17 / 22.4$

Витрата аміачної води зі скрубєру, кг/год.:  $R_{av} = N_0 \cdot 100 / C_{av}$ .

Витрата знесоленої води на зрошування скрубєру, кг/год.:  $R_{H_2O} = R_{av} - N_0$ .

Зробити аналіз вхідних і вихідних потоків газу і рідини відділення згідно принципу «чорного ящика» та скласти зведений матеріальний баланс (назва потоку, кг/год, %мас.). Через масу і густину рідкого аміаку, що дорівнює  $0,686 \text{ т/м}^3$ , розрахувати об'єм сконденсованого (рідкого) аміаку і об'єм газоподібного аміаку, поглиненого водою під час абсорбції.

*Зауваження. З об'єму аміаку в газовій фазі визначається його маса через густину  $0,771 \text{ кг/м}^3$ . Об'єм рідкого аміаку визначається через його масу і густину, що дорівнює  $0,686 \text{ т/м}^3$ .*

#### 4 РОЗРАХУНОК ТЕПЛОВОГО БАЛАНСУ

*Мета розрахунку: визначення температури аміачної води на виході зі скрубєру.*

Рівняння теплового балансу скрубєру:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5 + Q_6 ,$$

де  $Q_1, Q_2$  - теплота, що вноситься відповідно продувним газом і водою, кДж/год.;  $Q_3$  - тепловий ефект реакції утворення аміачної води, кДж/год.;  $Q_4, Q_6$  - теплота, що виноситься відповідно газом і аміачною водою, кДж/год.;  $Q_5$  - втрати теплоти в навколишнє середовище (прийняти рівними 3 % сумарного приходу теплоти), кДж/год.

Фізична теплота продувного газу на вході і виході з скрубєру:

$$Q_1 = V_2 \cdot C_{P \text{ п.г}} \cdot (T_1 - 273), \quad Q_4 = B_0 \cdot C_{P \text{ п.г}} \cdot (T_3 - 273),$$

де  $C_{P \text{ п.г}}$  - середня теплоємність продувного газу при відповідній температурі, кДж/(м<sup>3</sup>·К). Середня теплоємність продувного газу:

$$C_{P \text{ п.г}} = \frac{\sum_{i=1}^n C_{Pi} \cdot C_i}{100},$$

де  $C_{Pi}$  - середня теплоємність  $i$ -го компонента, кДж/(м<sup>3</sup>·К);

$C_i$  – концентрація, %об.,  $i$ -го компонента;  $n$  - число компонентів.

Залежності середньої теплоємності компонентів від температури  $T$  (загальний випадок), кДж/(м<sup>3</sup>·К):

$$H_2 : Cp_1 = (6.919 + 0.000109 \cdot T + 9.3 \cdot 10^{-8} \cdot T^2) \cdot 4.1868 / 22.4;$$

$$N_2 : Cp_2 = (6.771 + 0.000815 \cdot T - 1.15 \cdot 10^{-7} \cdot T^2) \cdot 4.1868 / 22.4;$$

$$CH_4 : Cp_3 = (7.957 + 0.007809 \cdot T - 1.1396 \cdot 10^{-6} \cdot T^2) \cdot 4.1868 / 22.4;$$

$$Ar : Cp_4 = 0.929;$$

$$NH_3 : Cp_5 = (8.543999 + 0.0041 \cdot T - 5.88 \cdot 10^{-7} \cdot T^2) \cdot 4.1868 / 22.4.$$

Розрахунок теплоємності провести при середній температурі  $T = (T_1 + T_3) / 2$ .

Тепловий ефект реакції утворення аміачної води:  $Q_3 = N_1 \cdot 34500 / 22.4$  ,

де 34500 – питомий тепловий ефект, кДж/кмоль абсорбованого NH<sub>3</sub>.

Теплота, що вноситься водою:  $Q_2 = R_{H_2O} \cdot C_{P H_2O} \cdot (T_2 - 273)$ ,

де  $C_{P H_2O}$  – середня теплоємність води, кДж/(кг·К).

Теплота, що виноситься аміачною водою з невідомою температурою  $t_4$ , °С ( $C_{pav}$  - середня теплоємність аміачної води, кДж/(кг·К),  $C_{pav} = 4.3$ ):

$$Q_6 = R_{av} \cdot C_{pav} \cdot t_4 .$$

Після підстановки відомих значень  $Q_1 - Q_5$  в загальне рівняння теплового балансу визначимо температуру аміачної води на виході зі скрубера:

$$t_4 = \frac{Q_1 + Q_2 + Q_3 - Q_4 - Q_5}{C_{pav} \cdot R_{av}} .$$

Скласти таблицю теплового балансу (стаття, кДж/год, %).

## СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ТА ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Концевой А.Л. Алгоритмизация расчётов в производстве аммиака: Учеб. пособие /А.Л. Концевой, Н.П. Гамалей. – Киев: УМК ВО, 1991. – 104 с.
2. Рамм В.М. Абсорбция газов. – М.: Химия, 1976. – 654 с.
3. Производство аммиака / Под ред. В. П. Семенова. – М.: Химия, 1985. – 368 с.
4. Конспект лекцій з курсу «Процеси та апарати хімічної технології», розділ «Мембранні процеси» для студентів II-V курсів усіх спеціальностей / Укл.: О.О. Тертишний, О.В. Тертишна. – Дніпропетровськ: ДВНЗ УДХТУ, 2011. – 79 с.
5. Дытнерский Ю. И. Мембранное разделение газов / Ю. И. Дытнерский, В.П. Брыков, Г. Г. Каграманов – М.: Химия, 1991. – 344 с.